



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

STUDIUM STRUKTURY VYSOKONAPĚŤOVÝCH KATODOVÝCH MATERIÁLŮ PRO LITHNO IONTOVÉ AKUMULÁTORY METODOU RENTGENOVÉ STRUKTURNÍ ANALÝZY

A STRUCTURE STUDY OF HIGH-VOLTAGE CATHODE MATERIALS FOR LITHIUM ION BATTERY
USING X-RAY CRYSTALLOGRAPHY

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Daniel Kunický

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Ladislav Chladil, Ph.D.

BRNO 2018

Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor **Elektrotechnická výroba a materiálové inženýrství**

Ústav elektrotechnologie

Student: Bc. Daniel Kunický

ID: 159184

Ročník: 2

Akademický rok: 2017/18

NÁZEV TÉMATU:

Studium struktury vysokonapětových katodových materiálů pro lithno iontové akumulátory metodou rentgenové strukturní analýzy

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Prostudujte možnosti využití rentgenového difraktometru Rigaku Miniflex 600 HR pro studium pokročilých katodových materiálů určených pro lithium iontové baterie. Proveďte in-situ testovací měření v hermeticky uzavřené cele a optimalizujte proces měření pro dosažení reprodukovatelných výsledků. Proměřte změny ve struktuře u vybraných vysokonapětových katodových materiálů a výsledky porovnejte s nejnovějšími vědeckými poznatky.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 5.2.2018

Termín odevzdání: 22.5.2018

Vedoucí práce: Ing. Ladislav Chladil, Ph.D.

Konzultant:

doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.
předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor diplomové práce nesmí při vytváření diplomové práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

Abstrakt

Tato diplomová práce se zabývá studiem strukturálních změn vysokonapěťových lithno-iontových článků pomocí metody rentgenové strukturní analýzy. První část obsahuje teoretický rozbor k problematice změn ve známých typech lithno-iontových článků s důrazem na využití rentgenové strukturní analýzy. Dále jsou zde rozebrány jednotlivé měřicí metody in-situ, ex-situ a operando, které se hojně vyskytují v zahraničních publikacích. Ověření možnosti využití je provedeno na materiálu LiFePO_4 . Experimentální část dokumentuje optimalizaci měření, přípravu elektrod a sestavení elektrochemické cely pro účely měření. V závěru je provedena charakterizace a analýza naměřených dat na vybraných vzorcích pomocí Rietveldovy analýzy.

Klíčová slova

XRD, Rigaku, Lithium-ion, baterie, rentgenová strukturní analýza, LiMnO , LiNiMnO , LiNiCrMnO , Rietveldova analýza

Abstract

This diploma thesis deals with the X-Ray crystallography study of structural changes within lithium-ion cells. First part consists of the theoretical discussion about the structural changes in commerce lithium-ion cells with focus on X-Ray crystallography. Then the terms ex-situ, in-situ and operando are discussed. Verification of the XRD application is realized on the LiFePO_4 material. Experimental part deals with the optimization and preparation of electrochemical cells and the measurements. In conclusion are discussed results of the Rietveld analysis.

Keywords

XRD, Rigaku, lithium-ion, batteries, X-Ray crystallography, Lithium Nickel Manganese Oxide, Chromium, Rietveld analysis

Bibliografická citace

KUNICKÝ, D. *Studium struktury vysokonapěťových katodových materiálů pro lithno iontové akumulátory metodou rentgenové strukturní analýzy*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2018. 75 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Ladislav Chladil, Ph.D..

Prohlášení

Prohlašuji, že svoji diplomovou práci na téma „*Studium struktury vysokonapěťových katodových materiálů pro lithno iontové akumulátory metodou rentgenové strukturní analýzy*“ jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a/nebo majetkových a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne

.....

podpis autora)

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval vedoucímu mé diplomové práce Ing. Ladislavovi Chladilovi, Ph.D. za odborné vedení a cenné rady. Dále bych chtěl poděkovat ústavu elektrotechnologie za ochotu a vstřícnost během zpracování experimentální části. Největší poděkování patří celé mé rodině, která mě po celou dobu studia podporovala.

Obsah

Úvod	13
1 Princip činnosti lithno iontových baterií	14
1.1 Obecná charakteristika.....	14
1.2 Kladná elektroda	15
1.3 Záporná elektroda	16
1.4 Elektrolyt	17
1.5 Separátor	18
2 Kladné elektrody pro li-ion baterie	20
2.1 LiFePO_4	20
2.2 LiCoO_2	22
2.3 LiMn_2O_4	24
3 Použité měřicí metody	28
3.1 Rentgenová difrakce	28
3.1.1 Vznik rentgenového záření	28
3.2 Princip metody rentgenové difrakce	29
3.2.1 Prášková metoda rentgenové difrakce	30
3.3 Výpočet velikosti krystalitů	33
3.4 Možnosti měření elektrodových materiálů pomocí XRD.....	33
4 Shrnutí a vytyčení cílů diplomové práce	36
5 Ověření možnosti použití metody rentgenové strukturní analýzy	37
5.1 Popis zhotovení elektrody LiFePO_4	37
5.2 Popis sestavení cely	37
5.3 Popis měření	38
5.4 Naměřené výsledky.....	39
6 Rentgenová strukturní analýza	43

6.1	Optimalizace procesu měření.....	43
6.2	Příprava elektrod.....	46
6.3	Popis měření	46
6.4	LiMn_2O_4	48
6.5	$\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$	54
6.6	$\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$	60
6.7	Srovnání naměřených dat.....	66
7	Závěr	68

Seznam obrázků

Obrázek 1.1 Znázornění interkalace iontů lithia [1]	14
Obrázek 1.2 Struktura uhlíkových vrstev, a 2H a 3R struktury grafitu [1]	16
Obrázek 1.3 SEM snímky separátoru Celgard 2325 [10]	19
Obrázek 2.1 Struktura LFP [12]	20
Obrázek 2.2 Změna fáze LiFePO ₄ /FePO ₄ [14].....	21
Obrázek 2.3 Difraktogram LFP katody při cyklování rychlostí 2C [16].....	22
Obrázek 2.4 Struktura LCO [12]	22
Obrázek 2.5 Posun difrakčních maxim (003) a (104) při nabíjení [21].....	23
Obrázek 2.6 Struktura LMO [12]	24
Obrázek 2.7 Difraktogram Li _x Mn ₂ O ₄ (x = 1,0,0,5, 0,3, a 0,13).	25
Obrázek 2.8 Výsledky studie [32]	26
Obrázek 2.9 Difraktogram spinelu A (vlevo) a spinelu B (vpravo) [36].....	27
Obrázek 3.1 Princip vzniku rentgenového záření uvnitř rentgenky [37].....	28
Obrázek 3.2 Braggův zákon – princip rentgenové difrakce [42].....	30
Obrázek 3.3 Rigaku Miniflex 600 [43].....	30
Obrázek 3.4 Porovnání detektoru D/teX Ultra 250 se scintilačním detektorem	31
Obrázek 3.5 Znázornění difraktogramu.....	32
Obrázek 3.6 Testovací cela fy. EL-CELL ECC-Opto-Std ve složeném stavu [46].....	34
Obrázek 3.7 Testovací cela fy. EL-CELL ECC-Opto-Std v rozloženém stavu [46].....	35
Obrázek 5.1 Sestavená cela upevněná v difraktometru	38
Obrázek 5.2 Průběh měření do 3,6 V.....	39
Obrázek 5.3 Průběh měření do 3,8 V.....	39
Obrázek 5.4 Průběh měření do 4,2 V.....	40
Obrázek 5.5 CV charakteristika LFP článku.	40
Obrázek 5.6 Difraktogram LFP v různém stupni nabití.	41
Obrázek 6.1 Dostupné divergentní clony spolu s clonou DS0250	43

Obrázek 6.2 Oblast zasažená rentgenovým zářením	44
Obrázek 6.3 Srovnání divergentních clon na středních úhlech	44
Obrázek 6.4 Srovnání divergentních clon na nižších úhlech.....	45
Obrázek 6.5 Srovnání divergentních clon na vyšších úhlech	45
Obrázek 6.6 Difraktogram práškového LMO	48
Obrázek 6.7 Nabíjecí křivka pro materiál LMO	49
Obrázek 6.8 Difraktogram LMO při nabíjecím cyklu.	50
Obrázek 6.9 Výsledek Rietveldovy analýzy LMO – Mřížková konstanta	51
Obrázek 6.10 Výsledek studie [32] LMO – Mřížková konstanta.....	51
Obrázek 6.11 Výsledek Rietveldovy analýzy LMO – Hmotnostní podíl fází.....	52
Obrázek 6.12 Výsledek studie [32] LMO – Hmotnostní podíl fází.....	52
Obrázek 6.13 Vybíjecí kapacita vzorku LMO	53
Obrázek 6.14 Voltamogram vzorku LMO.....	53
Obrázek 6.15 Difraktogram práškového LNMO	54
Obrázek 6.16 SEM snímek LNMO	55
Obrázek 6.17 Četnosti jednotlivých rozměrů krystalitů LNMO	56
Obrázek 6.18 Nabíjecí křivka pro materiál LNMO	56
Obrázek 6.19 Difraktogram pro LNMO pro první nabíjecí cyklus	57
Obrázek 6.20 Výsledek Rietveldovy analýzy LNMO – Mřížková konstanta	58
Obrázek 6.21 Výsledek studie [32] LNMO – Mřížková konstanta	59
Obrázek 6.22 Výsledek Rietveldovy analýzy LNMO – Hmotnostní podíl fází.....	59
Obrázek 6.23 Výsledek studie [32] LNMO – Hmotnostní podíl fází.....	59
Obrázek 6.24 Difraktogram práškového LCNMO	60
Obrázek 6.25 SEM snímek LCNMO	61
Obrázek 6.26 Četnosti jednotlivých rozměrů krystalitů LCNMO.....	62
Obrázek 6.27 Nabíjecí křivka pro materiál LCNMO	62
Obrázek 6.28 Difraktogram pro LCNMO pro první nabíjecí cyklus	63
Obrázek 6.29 Výsledek Rietveldovy analýzy LCNMO – Mřížková konstanta	64
Obrázek 6.30 Výsledek Rietveldovy analýzy LCNMO – Hmotnostní podíl fází	65
Obrázek 6.31 Závislost kapacity na napětí pro LCNMO	65

Obrázek 6.32 Srovnání objemových změn měřených materiálů	66
Obrázek 6.33 Srovnání hmotnostních podílů naměřených materiálů	67
Obrázek 6.34 Srovnání mřížkových konstant naměřených materiálů	67

Seznam tabulek

Tabulka 1.1 Srovnání reprezentativních typů kladných elektrod [4].....	16
Tabulka 1.2 Srovnání vlastností používaných rozpouštědel [9]	18
Tabulka 1.3 Srovnání vybraných komerčně dostupných druhů separátorů [11]	19
Tabulka 2.1 Přehled změn parametrů [13].....	21
Tabulka 5.1 Výsledky Rietveldovy analýzy pro materiál LiFePO_4	41
Tabulka 6.1 Přehled hmotností nanesené aktivní hmoty na jednotlivých vzorcích.....	46
Tabulka 6.2 Srovnání výsledků Rietveldovy analýzy LMO.....	48
Tabulka 6.3 Srovnání výsledků Rietveldovy analýzy LNMO.....	54
Tabulka 6.4 Výsledky Rietveldovy analýzy LCNMO.....	61

Úvod

Potřeba moderní společnosti po nezávislosti na fosilních palivech prudce roste spolu se vzrůstající populací, zprávami o globálním oteplování a válkami o fosilní paliva. Lithno iontové baterie, jako krátkodobá úložiště elektrické energie, upoutali více pozornosti než kterýkoliv jiný elektrochemický systém. V současnosti jsou dominantním zdrojem elektrického proudu pro většinu mobilních zařízení, kterými jsou mobilní telefony a přenosné počítače. Také se výraznou měrou podíleli na rozmachu digitální elektroniky před cca 20 lety. Když se podíváme kolem sebe, tak takřka žijeme obklopeni nejrůznějšími bateriemi.

Druhým hnacím motorem rozmachu lithno iontových baterií, zejména v poslední dekádě, lze považovat rozrůstající se trh s elektrickými a hybridními automobily. Ten nejenom že vyžaduje vysoký výkon, kapacitu, rychlost nabíjení, dlouhou životnost, ale velkým způsobem se zasloužil také o zvýšení bezpečnosti a nízkou cenu baterií. Ještě v roce 2010 byla cena kWh cca 1000 dolarů. Meziročně se cena snižovala až na hodnotu 273 dolarů za kWh v roce 2016. Předpokládá se, že cena bude i nadále klesat, a v roce 2030 bude možné koupit kWh za 74 dolarů.

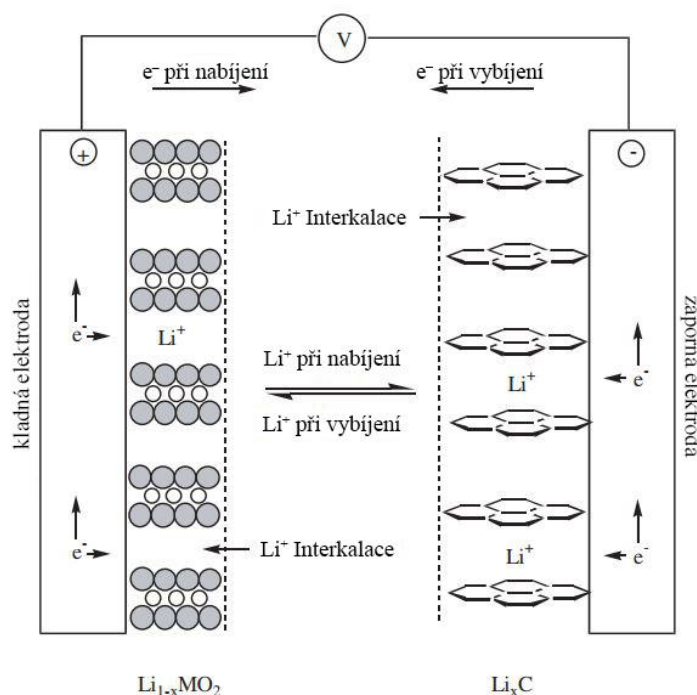
Lithno iontové baterie však nesou i řadu rizik (například nestabilita při zvyšování teploty, objemové změny ve struktuře při cyklování apod.), která jsou předmětem mnoha výzkumů, zejména v oblasti zlepšování vlastností známých systémů. Avšak stále se nacházejí nové materiály pro lithno iontové akumulátory, které jsou intenzivně zkoumány. Za zmínku stojí spojení lithia se sírou či křemíkem. Hlavním problémem baterií je jejich postupná ztráta kapacity při cyklování. Velmi podstatným problémem jsou objemové změny na elektrodách při vybíjení a nabíjení článků. U lithno iontových akumulátorů dochází při přebíjení či podbití k nevratným změnám struktury, a proto musí být u každého akumulátoru i ochranný obvod, který zasáhne dříve než se baterie stačí zničit.

1 Princip činnosti lithno iontových baterií

V následujícím textu budou popsány základní pojmy užívané ve spojitosti s lithno iontovými bateriemi. Tato kapitola má za cíl obecně popsat jednotlivé komponenty, ze kterých se lithium-iontová baterie skládá, popsat základní elektrodové reakce uvnitř lithno iontových článků a určit základní vlastnosti a požadavky, které jsou na tyto systémy kladené.

1.1 Obecná charakteristika

Lithiové články se skládají ze dvou elektrod, elektrolytu a oddělovací polymerní membrány. Lithium-iontové články pro svou funkci používají jako kladné a záporné elektrody materiály, jež umožňují interkalaci iontů lithia. Interkalace probíhá v krystalických materiálech jako například grafit či $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, a to bez výrazných změn v jejich struktuře. Při nabíjení či vybíjení tedy dochází k výměně iontů lithia (Li^+) mezi katodou a anodou (viz obrázek 1.1).



Obrázek 1.1 Znáznornění interkalace iontů lithia [1]

Materiálem pro anodu bývá oxid kovu s vrstevnatou strukturou, jako například oxid lithia kobaltu (LiCoO_2) nebo materiál s tunelovou strukturou (spinel) – LiMn_2O_4 . Dalšími materiály může být lithium železo fosfát s olivínovou strukturou – LiFePO_4 a v dnešní

době velmi zajímavý materiál Li_2S . Mezi hlavní přednosti, oproti jiným druhům baterií, patří jejich vysoká specifická energie (274 Wh/kg), napětí (4 V) a výkon, nízká míra samovybíjení (cca 5%/měsíc), bezúdržbovost, dlouhá skladovatelnost a životnost (500 až 2000 cyklů, či cca 5 let – kdy kapacita dosáhne 80%), téměř žádný paměťový efekt, různorodost tvarů a široký teplotní rozsah (-40° až 60°). Výše uvedené hodnoty závisí na druhu materiálu použitého pro kladnou a zápornou elektrodu a elektrolyt.

1.2 Kladná elektroda

Materiály pro kladné elektrody, které jsou používány v komerčních typech lithniontových bateriích, jsou většinou na bázi oxidu lithnatého kovu [1].

Materiály můžeme rozdělit například podle napětí oproti lithiu:

- 2 V katody TiS_2 , MoS_2 (vrstvená struktura),
- 3 V katody MnO_2 , V_2O_5 ,
- 4 V katody LiCoO_2 , LiNiO_2 (vrstvená struktura), LiMn_2O_4 (spinel), LiFePO_4 (olivínová struktura),
- 5 V katody LiMnPO_4 , LiCoPO_4 (olivín), $\text{Li}_2\text{M}_x\text{Mn}_{4-x}\text{O}_8$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$ – spinel).

Obecně nejžádanějšími materiály jsou ty, které dosahují nejvyššího napětí proti lithiu, avšak musíme brát zřetel i na stabilitu elektrolytu při vyšších napětích. V dnešní době se nejvíce používá již zmíněný LiCoO_2 a LiFePO_4 , a to hlavně díky jejich dobré životnosti (udává se >500 cyklů). Materiál LiNiO_2 se například potýká s nestabilitou ovlivněnou vytvářením kyslíku a oxidu niklu [2].

Hlavními požadavky na katodový materiál jsou vysoká volná energie reakce s lithiem, vysoký obsah lithia a nerozpustnost v elektrolytu. Ačkoli byly navrženy různé slibné materiály, jejich praktické použití limituje jejich pomalá difuzivita iontů lithia, slabá elektrická vodivost a vysoká cena [2].

Katodové materiály jsou nejvíce zkoumanou částí baterií, protože jejich vlastnosti ovlivňují výsledné vlastnosti baterie, zejména jejich hustotu energie, měrný výkon a cenu [3].

V poslední době se vědci snaží o zapojení nanostrukturovaných materiálů pro lithiové baterie. Je totiž obecně známo, že velikost a tvar lithiových aktivních materiálů v nanoměřítku umožňuje optimalizaci jejich elektrochemických vlastností.

Tabulka 1.1 Srovnání reprezentativních typů kladných elektrod [4]

Vlastnost	LiCoO ₂	LiFePO ₄	LiMn ₂ O ₄
Specifická kapacita [mAh/g]	145-274	165-170	120-140
Objemová kapacita [mAh/cm ³]	550-1363	589	596
Jmenovité napětí [V]	3,8	3,4	4,1

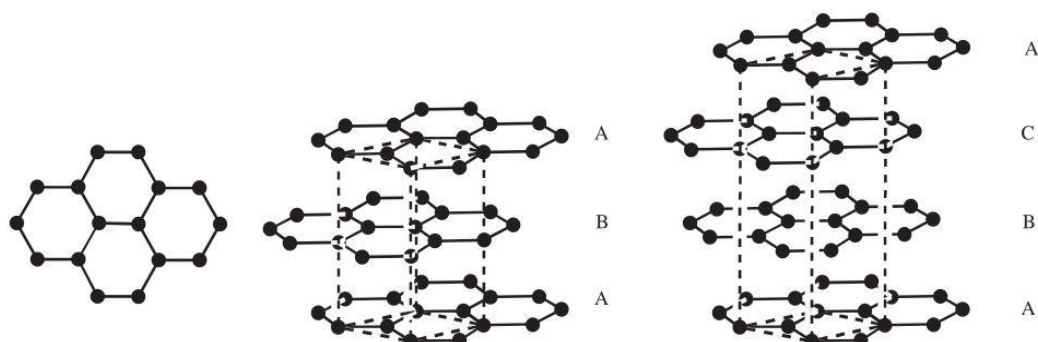
Co se týče specifického výkonu a teplotní stability, nejlépe jsou na tom LiMn₂O₄ a LiFePO₄.

Celá řada výzkumů je zaměřena na zlepšování vlastností již známých a velmi dobře prozkoumaných struktur. Vlastnosti materiálů lze zlepšovat např. pomocí iontového dotování či potahování uhlíkem [4].

1.3 Záporná elektroda

Na rozdíl od katodových materiálů, je u anodových materiálů širší pole kandidátů. Materiál anody značně ovlivňuje celou řadu vlastností článků jako například schopnost cyklování, nabíjecí rychlost, hustotu energie aj. Dominantním prvkem je uhlík (struktura uhlíku viz obrázek 1.2). Grafit s vrstvenou strukturou usnadňuje pohyb iontů lithia v jeho mřížce s minimální nevratností, což umožňuje excelentní cyklovatelnost. Nicméně za poslední dvě dekády vývoje uhlíkové anody dosáhli jejich teoretické maximální kapacity 372mAh/g [2].

Grafit může být buď z přírodních zdrojů či vyroben synteticky z ropného koksu. Výrobci baterií dávali přednost syntetickému, ale s modernějšími procesy dosahují vyšší čistoty u přírodního grafitu (99,9 % oproti 90,0 %). Na konci roku 2016 měl přírodní grafit až 65 % podíl na trhu; syntetický kolem 30 % a alternativy jako titaničitan lithný, křemík a cín okolo 5 %.



Obrázek 1.2 Struktura uhlíkových vrstev, a 2H a 3R struktury grafitu [1]

V budoucnu by se mohlo využít vlastností grafenu, který má daleko větší teoretickou kapacitu (500 až 1000 mAh/g). Nicméně jsou zde překážky, které brání uvedení čistého grafenu do praxe. Zato grafenové směsi – cín, křemík, fosfor aj. – (anod i katod) získávají větší pozornost. Výše uvedené materiály mají větší teoretickou kapacitu než uhlík, ale nízkou elektrickou vodivost a špatnou stabilitu při cyklování, která se obvykle kompenzuje grafitem. Při použití grafenu se jejich vlastnosti ještě více zlepší. Stojí za to zmínit i křemík, který si získal velkou pozornost kvůli jeho velmi vysoké teoretické kapacitě (4200 mAh/g). Nicméně jeho použití v praxi je limitováno nízkou vodivostí, velkými objemovými změnami při cyklování (270 %). Právě použití s grafenem může eliminovat objemové změny a další vlastnosti materiálů jak anod, tak i katod [5]. Zajímavým anodovým materiálem je $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Jeho objemové změny při cyklování jsou velmi malé (0,2 %), což jej činí velmi spolehlivým anodovým materiálem [4].

1.4 Elektrolyt

Elektrolyt musí být pečlivě zvolen tak, aby odolal redoxnímu prostředí jak na straně katody, tak na straně anody a také rozsahu napětí bez rozkladu nebo degradace. Navíc by měl být inertní a stabilní v přiměřeném teplotním rozsahu. Protože iontová vodivost je mnohem menší než elektrická vodivost, musí být elektrolyt velmi tenký a elektrody musí zaujímat velkou plochu (u tekutých elektrolytů musí být separátor, který zamezí doteku elektrodu).

Jedním z problémů, který potkáva všechny vysokonapěťové elektrodové materiály, je degradace elektrolytu, který je při napětích překračujících 4,5 V nestabilní, což vede k jeho rozkladu a postupnému zhoršování parametrů akumulátoru.

V komerčním prostředí se obvykle používá tekutý elektrolyt, a to roztok lithiové soli ve směsi rozpouštědel. Nejčastější solí je hexafluorofosfát lithný (LiPF_6), která je půl na půl smíchaná s ethylenkarbonátem, propylenkarbonátem, diethylkarbonátem nebo dimethylkarbonátem (srovnání viz tabulka 1.2) [1], [2], [6]. Tyto elektrolyty představují určité riziko vznícení při tepelném úniku či zkratu zejména kvůli obsahu rozpouštědel, která jsou vysoce hořlavá [2].

Jedním z nejslibnějších elektrolytů pro vysokonapěťové baterie jsou organické sloučeniny na bázi fluoru. Molekuly fluoru mají vyšší oxidační potenciál díky slabým vazebným energiím fluoru. Zhang ve studii [7] zkoumal stabilitu různých fluorovaných elektrolytů při různých napěťových podmínkách. Bylo zjištěno, že elektrolyt s označením E5, ve složení: 1,2 molární LiPF_6 v roztoku F-AEC/F-EMC/F-EPE v poměru 2:6:2, vykazoval výraznou elektrochemickou stabilitu při porovnání s elektrolyty založenými na EC/EMC rozpouštědlech [8].

Tabulka 1.2 Srovnání vlastností používaných rozpouštědel [9]

Rozpouštědlo	Dipólový moment [μ /D]	Dielektrická konstanta [ϵ]	Bod tání [°C]	Bod varu [°C]	Hustota [g/cm ³]	Molární objem [dm ³ /mol]
Ethylkarbonát EC	4,90	89,78	37	248	1,32	62
Propylenkarbonát PC	4,94	66,14	-49	242	1,20	84
Diethylkarbonát DEC	0,94	2,82	-43	126	0,97	122
Dimethylkarbonát DMC	0,88	3,12	3	90	1,06	84

Rozpouštědla by měla splňovat základní požadavky:

- dostatečná rozpustnost solí – velká dielektrická konstanta,
- nízká viskozita,
- inertní vůči elektrodám,
- zachování tekutosti v širokém teplotním rozsahu,
- bezpečná – netoxická,
- ekonomická.

Tvorba SEI na elektrodě může být prospěšná z hlediska zamezení dekompozice elektrolytu během cyklování. Je obecně známo, že vrstva SEI je elektrickým izolantem ale iontově vodivá [2].

1.5 Separátor

Separátor lithno iontových baterií bývá obvykle pórovitá membrána z polyolefinového materiálu jako polyetylen či polypropylen. Tloušťka materiálu bývá v řádu desítek mikrometrů, nejčastěji 25 μ m (viz srovnání tabulka 1.3). Jejich hlavním úkolem je zabránit zkratu mezi anodou a katodou. Pórovitost umožňuje difuzní přenos iontů mezi nimi. Slouží také jako tzv. tepelná pojistka, kdy při teplotách okolo 130-160 °C membrána měkne a uzavírá póry. Velikost pórů je v rozmezí 0,03-0,1 μ m [1].

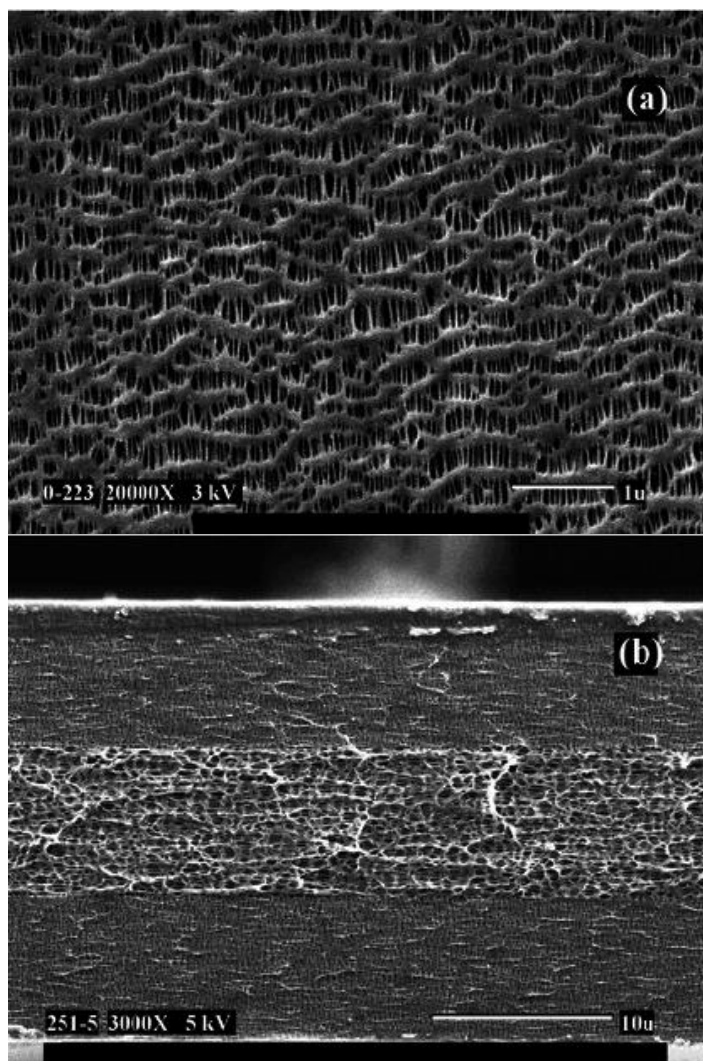
Požadavky na separátor jsou následující [10]:

- dobrý elektrický izolant s minimálním elektrolytickým odporem,
- dostačující pevnost a jednoduchost zpracování,
- chemická odolnost vůči elektrolytu, nečistotám a elektrodovým procesům,
- efektivnost v zamezování migrace částic, rozpustných nebo koloidálních prvků, mezi elektrodami,
- snadná smáčivost v elektrolytu, rovnoměrná tloušťka.

Tabulka 1.3 Srovnání vybraných komerčně dostupných druhů separátorů [11]

Výrobce	Entek	Exxon	Degussa	Celgard
Produkt	Teklon	Tonen	Separion	2325
Tloušťka [μm]	25	25	25	25
Počet vrstev	1	1	3	3
Materiál	PE	PE	keramika-PET- keramika	PP-PE-PP
Porosita [%]	38	36	>40	41
Teplota tání [$^{\circ}\text{C}$]	135	135	220	134/166

Na Obrázek 1.3 se nachází snímky separátoru Celgard 23251 pořízené pomocí skenovacího elektronového mikroskopu. Nahoře lze vidět pórovitou strukturu, dole je znázorněn řez strukturou s viditelnými vrstvami PP-PE-PP.



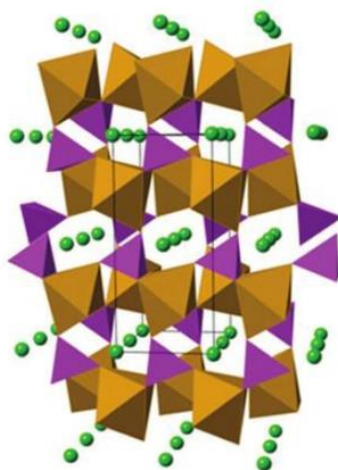
Obrázek 1.3 SEM snímky separátoru Celgard 2325 [10]

2 Kladné elektrody pro li-ion baterie

Tato kapitola se zabývá detailním popisem v poslední době nejpoužívanějších materiálů pro kladné elektrody. Součástí této kapitoly je objasnění základních informací o vybraných typech kladných elektrod pro lithium-iontové baterie, znázornění jejich struktur a zaměření se na studium chování materiálů pomocí rentgenové difrakční metody XRD.

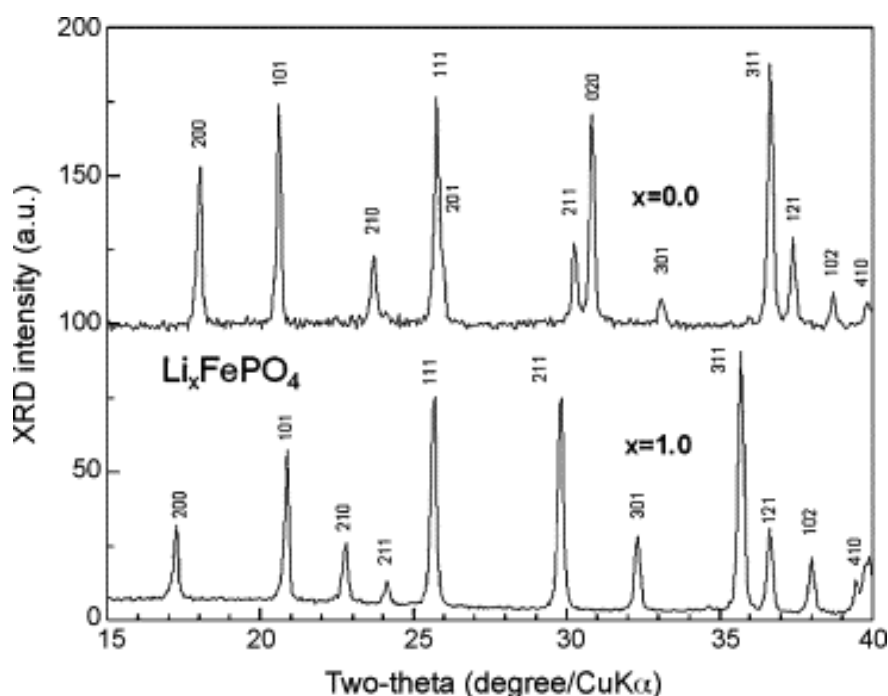
2.1 LiFePO_4

LFP má olivínovou strukturu (viz obrázek 2.1), která je známa pro její teplotní stabilitu a vysoký výkon. Slabou stránkou tohoto materiálu je relativně nízké napětí (viz tabulka 1.1) a nízká elektrická a iontová vodivost. Redukcí velikosti částic v kombinaci s uhlíkovým potahováním a dopováním kationtu bylo zjištěno zlepšení vlastností [12].



Obrázek 2.1 Struktura LFP [12]

LFP je v poslední době jeden z nejvíce studovaných materiálů zejména kvůli nárůstu poptávky po elektrických vozidlech a obecně čistějších zdrojích energie. V roce 1997 tým pod vedením A. K. Padhi vypracoval studii [13], která se zabývá materiály s fosfo-olivínovou strukturou pro použití v lithiových nabíjecích bateriích. Mnoho dnešních výzkumů se opírá právě o tuto studii. Parametry elementární buňky byly zjištěny pomocí metody nejmenších čtverců vůči zjištěným difrakčním záznamům a pomocí Rietveldovy analýzy byla zjištěna struktura materiálu. K měření elektrochemických vlastností a parametrů lithiace/delithiace použili celu ve tvaru mince, tzv. coin-cell. Pro elektrolyt byl použit jednomolární LiClO_4 s PC/DME roztokem v poměru 1:1.



Obrázek 2.2 Změna fáze LiFePO₄/FePO₄ [14]

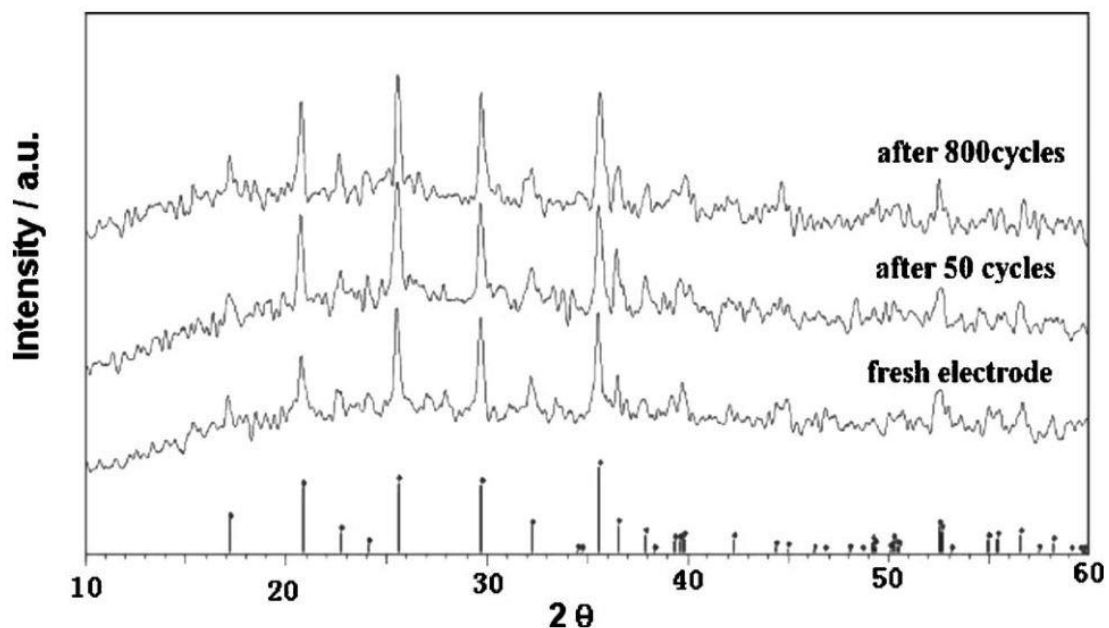
Při nabíjení a vybíjení baterie dochází k charakteristickým změnám, jako jsou posuny difrakčních maxim, změny intenzit a vytváření zcela nových fází (viz obrázek 2.2). Lze si všimnout zejména vzniku difrakčního maxima s označením (201) při úhlu 26° a difrakční maximum (020) při úhlu 31°. Zjistilo se, že při nabití ($x = 0$) má materiál stejnou prostorovou grupu s označením Pbnm, mírné zmenšení mřížkových parametrů a , b , ale mírný nárůst parametru c . Objem se zmenšil o 6,81 % (viz tabulka 2.1). Velmi podobných hodnot dosáhly i jiné studie [15], [14].

Tabulka 2.1 Přehled změn parametrů [13]

Parametr	LiFePO ₄	FePO ₄
Parametr a [Å]	6,008	5,792
Parametr b [Å]	10,334	9,821
Parametr c [Å]	4,693	4,788
Objem [Å ³]	291,392	272,357

Excelentní reverzibility dosahuje LFP díky podobnosti struktur LiFePO₄ a FePO₄. I po 800 cyklech nebyla zaznamenána žádná větší změna v difrakčním spektru (viz obrázek 2.3). Nevyskytla se ani žádná nová fáze, pouze mírný posun difrakčních maxim k vyšším difrakčním úhlům, což bylo způsobeno malými změnami parametrů cely po dlouhodobém cyklování. Tyto výsledky potvrzují, že LFP je stabilní materiál a úbytek kapacity po 300 cyklech/2C není z důvodu změny krystalické struktury. Tento úbytek může být částečně způsoben ztrátou kontaktu mezi katodovými částicemi z důvodu trhání materiálu a také zvýšenému celkovému odporu [16].

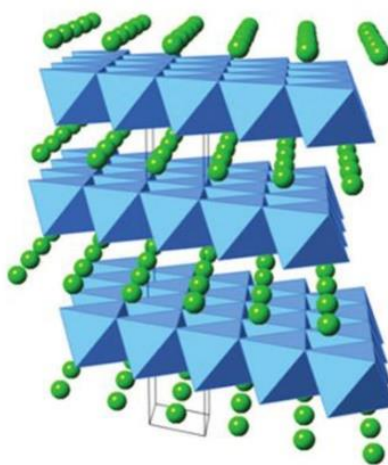
Rentgenovou difraktometrii můžeme využít pro zjištění poměru LiFePO_4 a FePO_4 , protože na rozdíl od LCO se LFP může kompletně delithiovat.



Obrázek 2.3 Difraktogram LFP katody při cyklování rychlostí 2C [16]

2.2 LiCoO_2

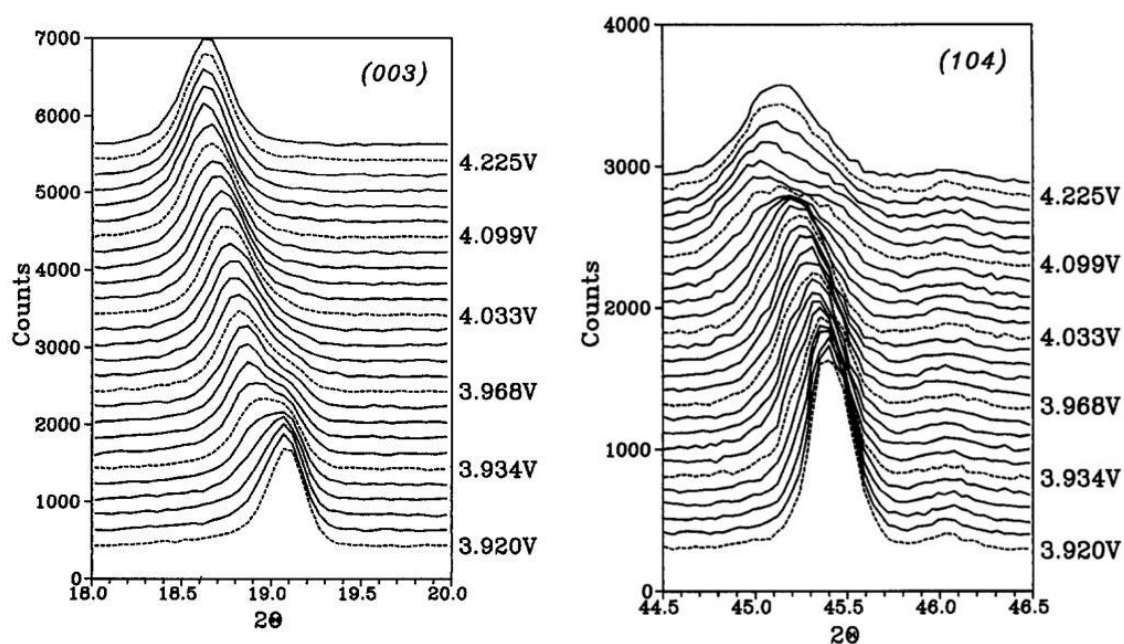
První lithno-iontové články prodávané na trhu používaly právě LiCoO_2 (LCO), který byl uveden firmou Sony (Goodenough a Mizushima) a je i v dnešní době hojně využíván v různých podobách. Jeho struktura je vrstevnatá viz Obrázek 2.4.



Obrázek 2.4 Struktura LCO [12]

Hlavními omezeními u LCO je jejich vysoká cena, nízká teplotní stabilita a rychlá ztráta kapacity při vyšších vybíjecích proudech. Vysoká cena je způsobena zejména vysokou cenou kobaltu. Nízká teplotní stabilita odkazuje na exotermické uvolňování kyslíku při zahřátí elektrody nad určitý bod ($\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$), což má za následek tepelné úniky, které mohou vyústit až ke vznícení článku [12]. LCO baterie se používají v elektronických zařízeních jako přenosné počítače, telefony, digitální kamery atd. kvůli jejich relativně vysoké teoretické a objemové kapacitě, a dobré cyklovatelnosti.

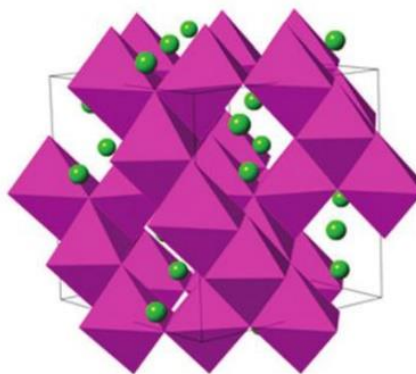
Z dlouhodobého pohledu vede cyklování LCO ke ztrátám kapacity, které byly dle [17] připsány zejména rozpouštění kobaltu a jeho úniku ze struktury elektrodového materiálu. Také se zde objevuje strukturální degradace povrchu materiálu na člancích za pokojové i zvýšené teploty [18]. Při studiu prismatických článků bylo zjištěno rozšiřování difrakčních maxim, značně byla rozšířena zejména difrakční maxima patřící do krystalografické roviny (003) (viz Obrázek 2.5 vlevo), a (104) (viz Obrázek 2.5 vpravo) [19], [20], [21]. Dlouhodobé cyklování a skladování při zvýšených teplotách snižovalo intenzitu difrakčního maxima od krystalografické roviny (003). Strukturální nestabilita při vyšších napětích byla vyřešena dopováním niklem ($\text{LiNiCoO}_2 - \text{NCO}$) spolu s hliníkem (NCA), manganem (NMC) nebo hořčíkem. Například NCA jsou základem baterií firmy Panasonic používaných v elektromobilech TESLA. Celkové objemové změny jsou dle studie [22] velmi nízké, a právě dopováním hliníkem či hořčíkem vedlo k dalšímu snižování těchto změn. Zajímavým zjištěním jedné studie bylo zvýšení kapacity při potahování povrchu částic pomocí LiMn_2O_4 , což bylo původně prováděno s cílem zvýšit teplotní stabilitu [23].



Obrázek 2.5 Posun difrakčních maxim (003) a (104) při nabíjení [21]

2.3 LiMn_2O_4

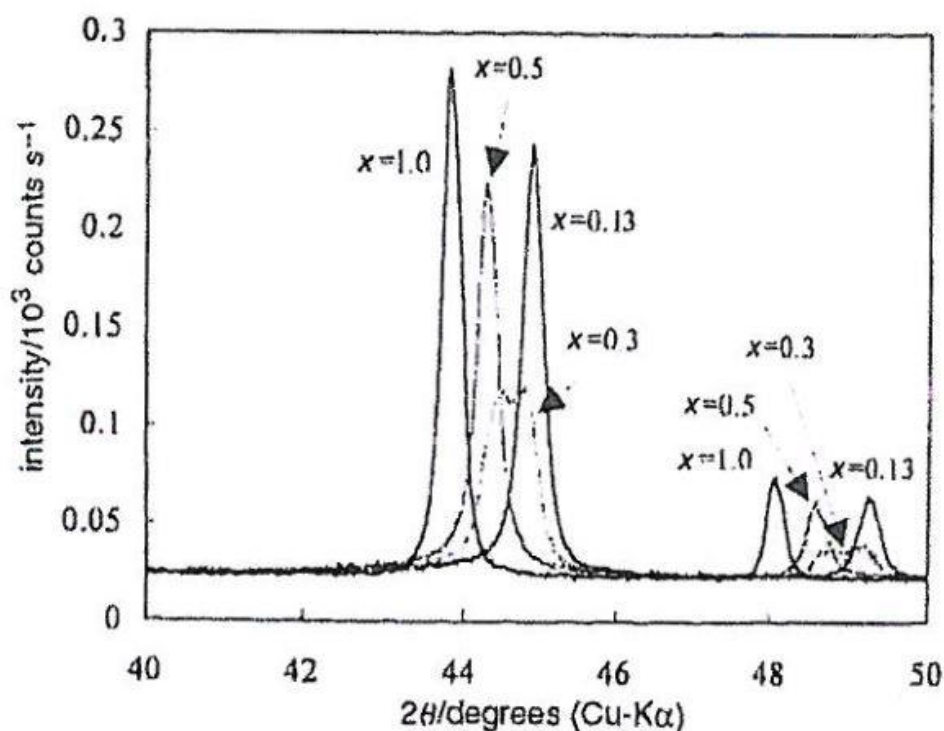
LiMn_2O_4 (dále jen LMO) je zástupce spinelové struktury (viz Obrázek 2.6). Materiál je zajímavý především kvůli manganu, který je levný a na Zemi poměrně hojně zastoupený. V poslední době se využívá v bateriích pro elektrická vozidla, a to hlavně díky jejich vysoké gravimetrické energii, která je vyšší o 20-30 % oproti LCO a LFP. Jejich uvedení na trh bylo dlouho odkládáno kvůli problémům se samovybíjením. Objemové změny během nabíjení a vybíjení jsou kolem 7 %. [24] U tohoto materiálu dochází ke strukturálnímu zkřivení tzv. Jahn-Tellerův [J-T] efekt. Je obecně známo, že ionty manganu se nachází ve dvou oxidačních stavech, 50 % Mn^{3+} a 50 % Mn^{4+} . Když ve struktuře začne převládat Mn^{3+} dochází k fázovému přechodu materiálu z kubické do tetragonální soustavy, což je příčinou nevratného poškození spinelu LiMn_2O_4 [25]. Několik výzkumných skupin zkoušelo dopovat Mn strukturu jiným kationtem (Co, Ni, Cr, Fe, Mg, Al, aj.), který by potlačil Mn^{3+} část struktury [26]. Další pokusy o potlačení J-T jevu poskytují studie [27], [28]. Nedávno bylo prokázáno, že při použití mesoporézního na lithium bohatého ($\text{Li}_{1,12}\text{Mn}_{1,88}\text{O}_4$) materiálu, došlo ke zlepšení elektrochemických vlastností oproti základnímu spinelu [12].



Obrázek 2.6 Struktura LMO [12]

Strukturálním změnám v průběhu extrakce lithia zjišťovaného pomocí XRD bylo věnováno hned několik studií [29], [30], [31].

Například studie [31] se zabývala XRD měřením vzorku $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, kde x nabývalo hodnot 1,0, 0,5, 0,3 a 0,13. Byla sledována zejména oblast od 40° do 50° úhlu, na základě které bylo zjištěno, že pro všechna x kromě 0,3 vykazuje záznam pouze jednofázové difrakční maximum. Pouze v případě $x=0,3$ vykazuje záznam dvě difrakční maxima viz Obrázek 2.7.

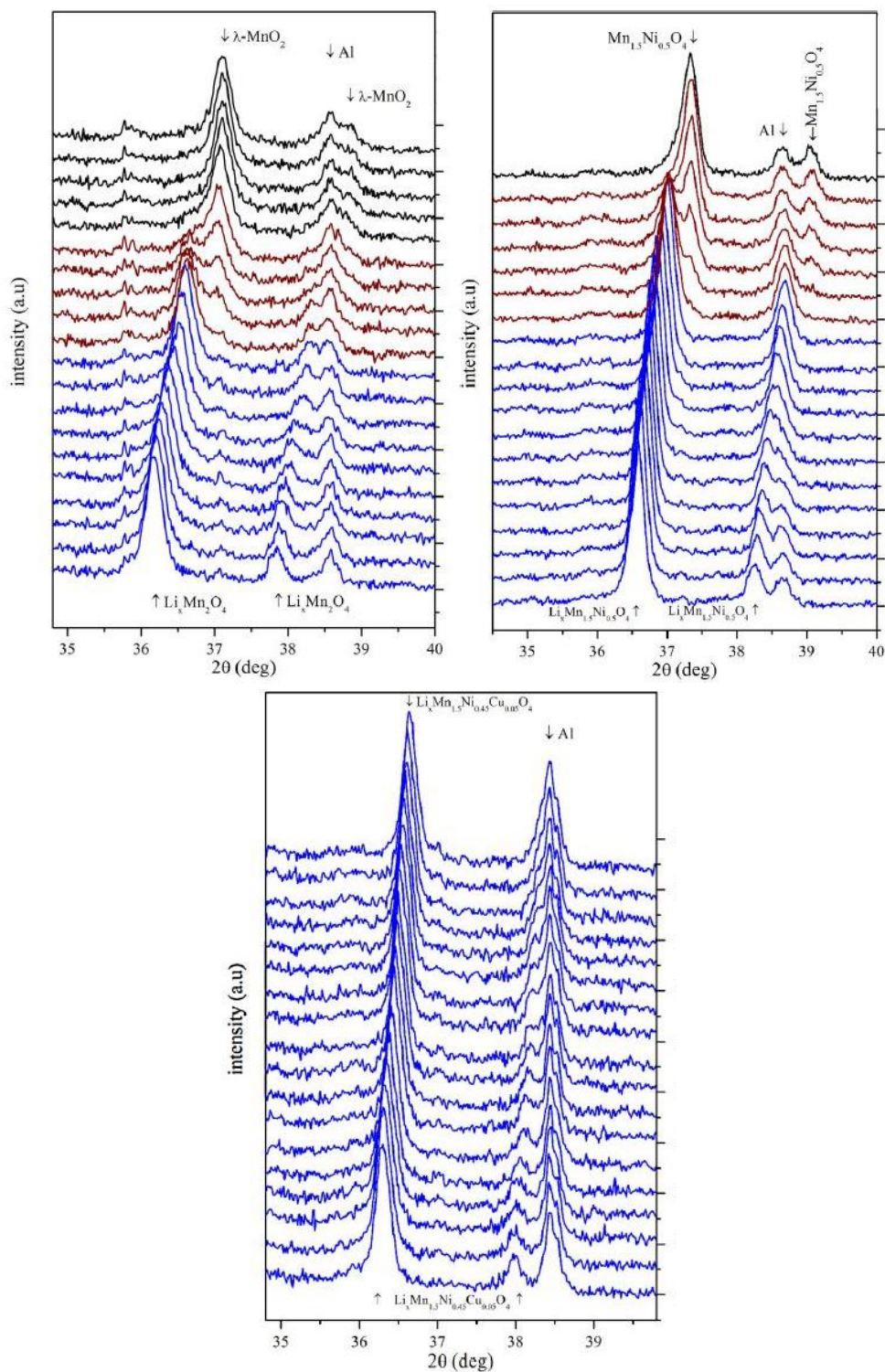


Obrázek 2.7 Difraktogram $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x = 1, 0, 0,5, 0,3, \text{ a } 0,13$).

Tímto výzkumem bylo prokázáno, že při extrakci lithia v oblasti $x < 0,5$ dochází k nevratným změnám ve struktuře materiálu.

Tyto informace potvrzuje i článek [30], který mimo jiné říká, že při elektrochemické extrakci za bod $x = 0,6$ dochází k elektrochemické reakci odlišné od extrakce lithia ze struktury spinelu. Následně dodává, že do struktury spinelu $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ lze vložit lithium v rozsahu $x = 0,4 - 2,0$ bez toho, aniž by došlo k nevratným změnám jeho struktury.

Eliminací dvoufázového přechodu se zabývá mnoho výzkumů, které se zaměřují na dopování základního spinelu LMO (či s přidaným niklem) prvky, mezi které patří například měď či molybden. Studie [32] porovnávala základní LiMn_2O_4 , $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ a $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,45}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_4$. Bylo zde použito metody kontinuálního nabíjení 10 hodinovým proudem a snímání XRD spektra v oblasti od 20° do 70° v půlhodinových intervalech. Výsledné difraktogramy se nachází na Obrázek 2.8. Je z nich patrný průběh posunu difrakčních maxim směrem k vyšším uhlům, ale i rozdělení fáze při vyšším stupni delithiace. Výsledkem studie je potlačení změny fáze dopováním materiálu mědí, z důvodu zlepšení difúzních vlastností lithia. Tato studie je klíčová v dalších fázích této diplomové práce, jelikož výsledky dosažené v průběhu měření budou právě s ní porovnávány.



Obrázek 2.8 Výsledky studie [32]

Problémová u LMO článků je zejména oblast kolem 4 V. V této oblasti dochází ke změnám poměru Mn^{3+} a Mn^{4+} . Studie [33] zkoumala vlastnosti $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ článku, který byl dopován velmi malým množstvím Molybdenu (Mo_x , $x=0,05$; $0,1$). Bylo zde vytvořeno několik vzorků dopovaného materiálu pomocí syntézy pevných fází.

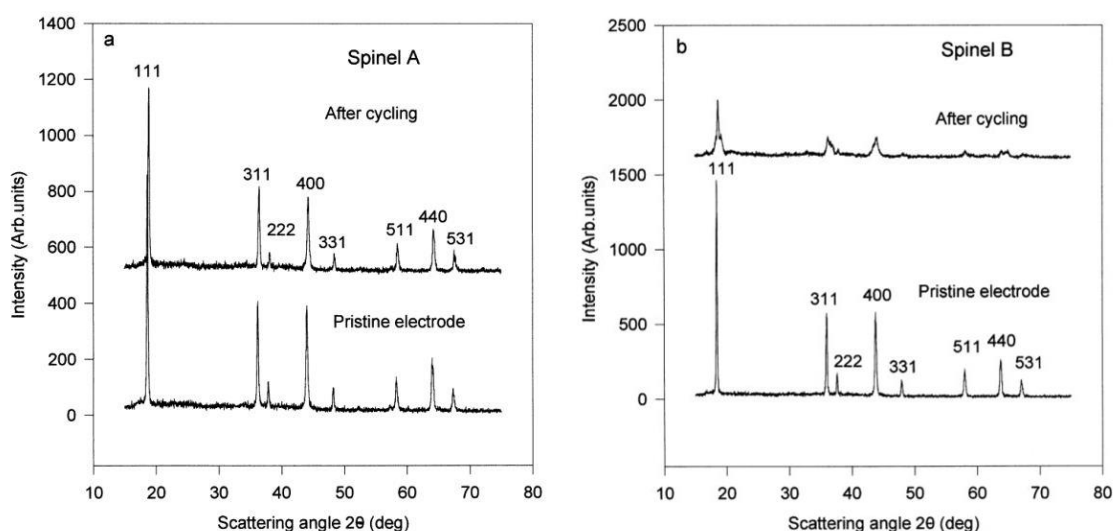
V konečné fázi bylo zjištěno, že článek $\text{LiMo}_{0,05}\text{Ni}_{0,45}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ vykazuje lepší strukturní stabilitu a částečné zlepšení stability při cyklování než základní $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$.

Studie [34] se zaměřila na elektrochemické vlastnosti $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ dopovaného chromem. Vyplynulo z ní, že optimální dopování LNMO chromem je 0,1. Čím více totiž budeme dopovat, tím méně teoreticky získáme specifické kapacity okolo 4,7 V.

Současným problémem u LMO článků je také rozpouštění Mn složky v elektrolytu během cyklování při vyšších teplotách, což vede k vytváření poruch struktury a snížení kapacity. Naskytá se tedy otázka, proč nepoužít elektrolyt na bázi polymeru. Důvodem je snížená iontová vodivost. Tímto problémem se zabýval výzkum [35], který demonstroval možnost nahradit klasický tekutý elektrolyt elektrolytem na bázi „inorganic/polymer“ kompozitu (např. Li_3PO_4) a tím docílit zlepšení vlastností baterií a jejich bezpečnosti. Nicméně je třeba hlubšího výzkumu těchto materiálů.

Mechanismus ztráty kapacity v LMO řešila studie z roku 1999 [36], a to porovnáním dvou typů spinelu s různou morfologií a specifickou plochou (spinel A – $2,9 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ a spinel B – $0,8 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Pomocí XRD zjistili, že nevratné strukturální změny částečně nastávaly u spinelu s menší specifickou plochou (většími krystaly) během prvního cyklu deinterkalace lithia při napětí 4 V. Tato anomálie je zřejmě způsobena přítomností vrstevnaté složky v daném materiálu. Ačkoliv se oba spinely lišily způsobem výroby, jejich mřížkové parametry byly velmi podobné ($8,237$ a $8,239 \text{ \AA}$).

Na Obrázek 2.9 jsou znázorněny difraktogramy měřených spinelů. U spinelu A se struktura po 50 cyklech téměř nezměnila, zato u spinelu B došlo k výrazným změnám v celé struktuře materiálu, zejména pak poklesu intenzit.



Obrázek 2.9 Difraktogram spinelu A (vlevo) a spinelu B (vpravo) [36]

Z této studie vyplývá, že materiál s jemnější krystalickou strukturou poskytuje lepší vlastnosti při cyklování než materiál se strukturou hrubší.

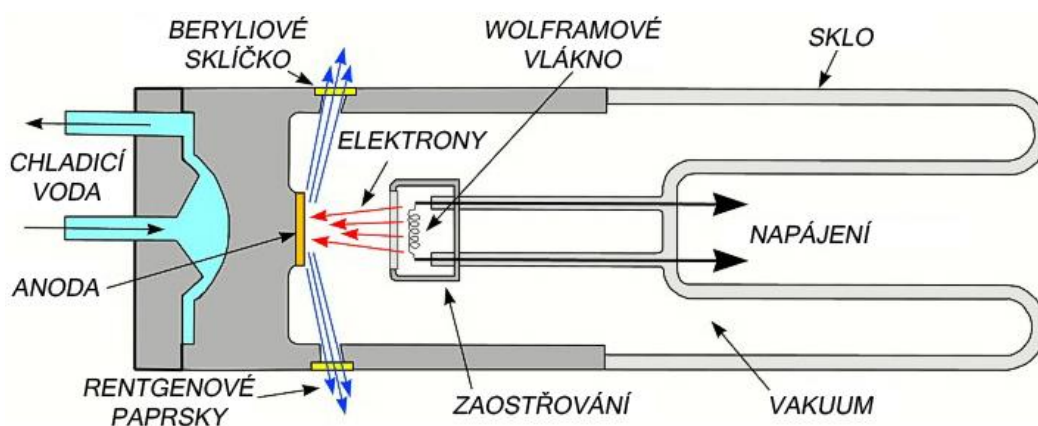
3 Použité měřicí metody

3.1 Rentgenová difrakce

Metoda XRD je metodou sloužící ke studiu prostorového uspořádání krystalických látek. Bez předchozí znalosti jednotlivých složek pomocí jiných metod (např. prvková analýza pomocí skenovacího elektronového mikroskopu) je velmi obtížné až nemožné přiřadit jednotlivá difrakční maxima, která naměříme.

3.1.1 Vznik rentgenového záření

Rentgenové záření je elektromagnetické záření s vlnovou délkou v řádu 10^{-12} až 10^{-8} m. Zdrojem rentgenového záření bývá zpravidla elektronka, které se říká rentgenka (viz obrázek 3.1).



Obrázek 3.1 Princip vzniku rentgenového záření uvnitř rentgenky [37]

V ní se z rozžhavené katody, většinou wolframového drátku, uvolňují elektrony letící vysokou rychlostí směrem k anodě. Urychlovací napětí bývá v řádu desítek až stovek kV (10–400 kV). Při dopadu takto urychlených elektronů na anodu se více než 99 % jejich energie přemění na teplo a jen velmi nepatrná část se mění v energii rentgenového záření vystupujícího z anody. Vzhledem k tomu, že se anoda při dopadu elektronů silně zahřívá, je třeba ji za provozu chladit vodou, otáčením anody, vzduchem aj.

Rentgenové záření proniká částečně všemi látkami, je v nich však současně pohlcováno. Čím větší je protonové číslo atomu, tím více se rentgenové záření pohlcuje. Pohlcování rentgenového záření závisí i na frekvenci záření. Záření s vysokou frekvencí se nazývá tvrdé a s nižší frekvencí měkké. Tvrdé záření prochází i značně silnými vrstvami látek a méně se pohlcuje. Měkké záření je pohlcováno více [38].

Existují dva druhy rentgenového záření. Brzdné rentgenové záření vzniká prudkou změnou rychlosti pohybujícího se elektronu. Když se primární elektron letící od katody rentgenky dostane do bezprostřední blízkosti atomového jádra materiálu anody, zakřivuje se jeho dráha a prudce se snižuje jeho rychlost v důsledku silného působení coulombovských sil. Část kinetické energie, kterou při zabrzdění elektrony ztratí, se přemění na fotony rentgenového záření o odpovídající energii s nejrůznějšími vlnovými délkami, proto je jeho spektrum spojitě a nezávislé na materiálu anody [39].

Charakteristické záření vzniká při dopadu rychlých elektronů na anodu. Přitom elektrony odevzdávají svojí kinetickou energii některému z elektronů vnitřní slupky elektronového obalu, což vede k jeho přemístění do vyšší energetické hladiny nebo k úplnému vyražení z atomu. Atom se stává nestabilním a stabilitu získává přechodem elektronu z vyšší energetické hladiny na uvolněné místo. Při přechodu z vyšší energetické hladiny na nižší energetickou hladinu se musí elektron zbavit přebytku energie. Příslušný rozdíl energie se vyzáří ve formě fotonu elektromagnetického záření. Charakteristické záření má čárové spektrum a jeho energie je závislá na materiálu anody [39]. Nejčastěji se jako materiál anody (při XRD) používá chrom, měď, kobalt, železo, molybden a stříbro [40].

3.2 Princip metody rentgenové difrakce

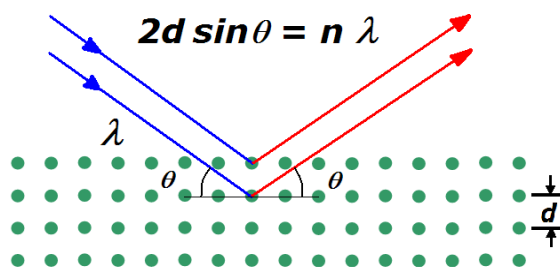
Dopadá-li svazek spojitěho rentgenového záření na krystal, krystal vysílá do různých směrů prostoru svazky paprsků rentgenového záření. Avšak dopadá-li na krystal monochromatický svazek rentgenového záření, krystal obvykle nevysílá do prostoru žádné záření. Začneme-li krystalem pomalu otáčet kolem osy kolmé ke směru šíření dopadajícího svazku, zjistíme, že krystal v jistých polohách vůči primárnímu svazku vysílá do prostoru svazek paprsků rentgenového záření. Vysílaný paprsek vždy zanikne, jakmile změníme polohu krystalu o malý úhel. Takto vysílané svazky paprsků nazýváme difraktovaným zářením, proces vysílání paprsků nazýváme difrakční proces.

Důležitou úlohu má tedy při difrakci vlnová délka záření (neboť spojitě záření se projevuje při dopadu na krystal jinak než monochromatické) a úhel, pod kterým záření na krystal dopadá.

Dopadá-li svazek rovnoběžných paprsků vlnové délky λ na uvažované atomové roviny krystalu pod úhlem θ , pak difrakce vznikne, platí-li Braggův zákon [41]:

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (3.1)$$

kde n je celé číslo určující řád difrakce, λ je vlnová délka rentgenového záření, d je mezivzdálenost a θ je úhel dopadu/odrazu na mřížkové rovině (viz obrázek 3.2). V praxi se nejčastěji setkáváme s práškovou metodou rentgenové difrakce.



Obrázek 3.2 Braggův zákon – princip rentgenové difrakce [42]

3.2.1 Prášková metoda rentgenové difrakce

Prášková metoda rentgenové difrakce se využívá hlavně pro fázovou analýzu krystalického práškového materiálu. Díky ní jsme schopni zjistit rozměry atomové mřížky, mřížkovou konstantu, krystalovou orientaci, velikost krystalitů i složení.

Přístroje pro rentgenovou difrakci jsou obvykle složeny ze tří základních částí, a to rentgenového zdroje, držáku vzorku a detektoru rentgenových paprsků (viz obrázek 3.3).

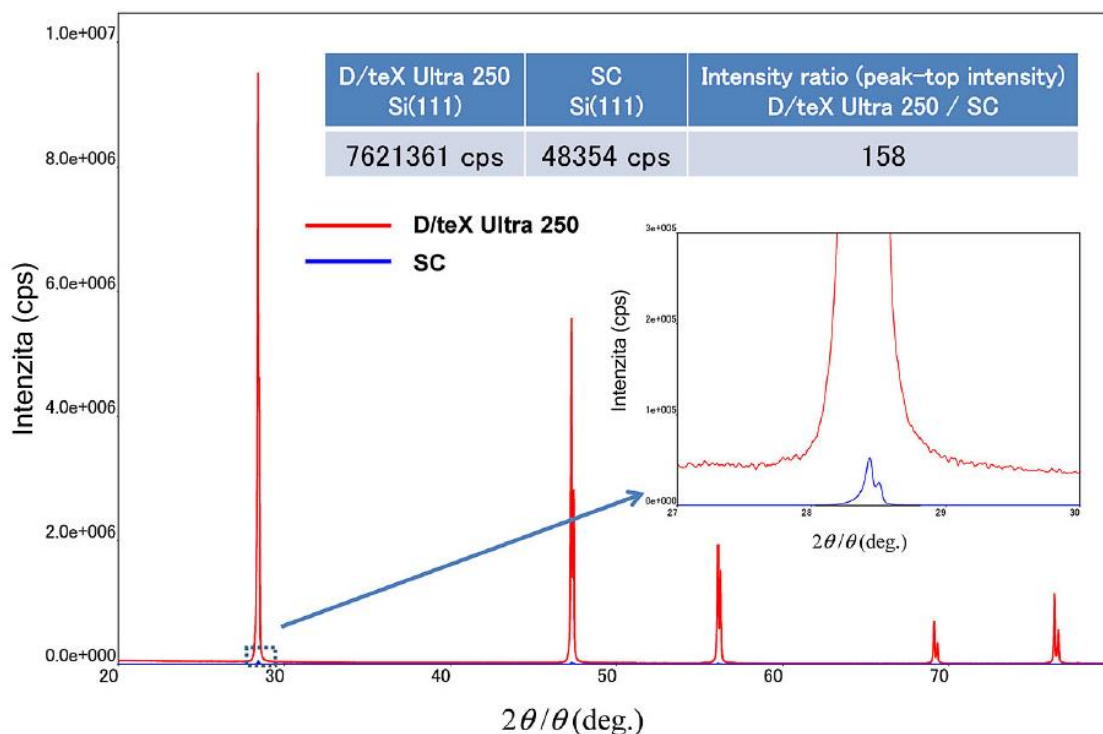


Obrázek 3.3 Rigaku Miniflex 600 [43]

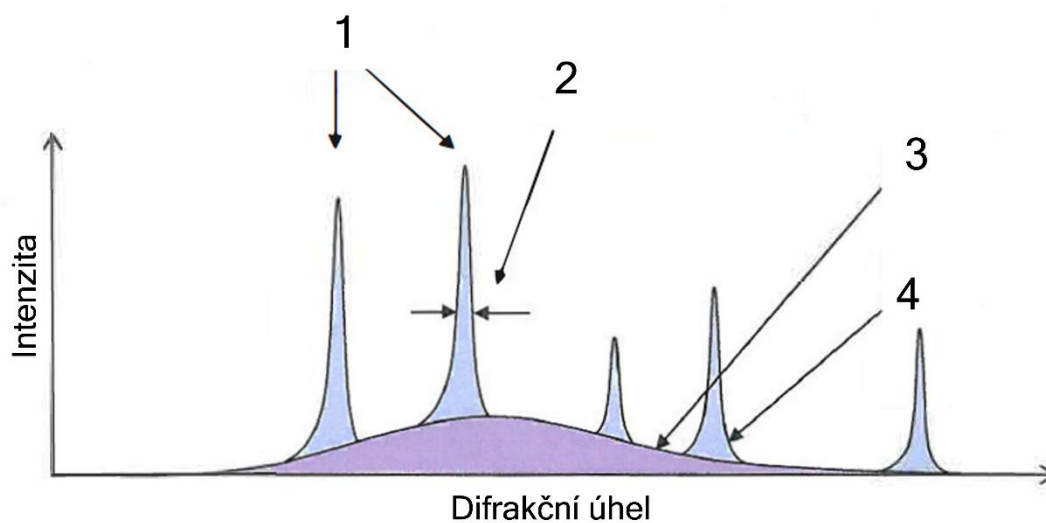
Základním předpokladem pro získání správného a reprodukovatelného rentgenového záznamu je správná příprava vzorku. Pro přípravu práškového vzorku je potřeba maximálně několik gramů. Musí se jednat o vzorek reprezentativní, tudíž je třeba použít postupu hrubého mletí, kvartace a následného jemného domletí a natření. Hrubé mletí vzorku se provádí v mlýnech nebo drtičích nejrůznějšího typu. Výsledným produktem je materiál se zrny do 0,5 mm. Jemné mletí je závěrečné mletí vzorku v množství nepřesahující 5 g materiálu. Tato operace má hlavní význam při získávání přesných intenzit během rentgenografického měření.

Mezi tři hlavní jevy, které ovlivňují intenzitu difrakčního záznamu z hlediska velikosti částic patří primární extinkce (zeslabení záření při průchodu vzorkem, způsobené rozptylem a absorpcí), která redukuje intenzity, statickou fluktuaci intenzit způsobuje různý počet reflektujících krystalitů v různých vzorcích a třetím jevem je mikroabsorpce, která způsobuje systematické změny v intenzitách. Jediným způsobem, jak odstranit mikroabsorpci, a tím zachovat správnost intenzit, je redukce velikosti částic. V některých případech je nutná redukce až na částice o velikosti 1 μm . Průměrná hodnota velikosti částic, která potlačuje mikroabsorbční vlivy, je kolem 10 μm . Účinně redukovat velikosti částic lze pomocí achátové misky s tloučkem a mechanických mlýnů. U jednotlivých zařízení je potřeba znát správnou dobu mletí na požadovanou velikost částic. Pokud je tato doba překročena, pak prášek obsahuje vysoký podíl částic pod 1 μm , který způsobuje rozšiřování difrakčních profilů. Mletí můžeme provádět buď na vzduchu nebo v roztoku (nejčastěji alkohol, éter či aceton). Pro kontrolu hrubosti zrn můžeme použít například skenovací elektronový mikroskop [44].

Detektor je jedna z hlavních částí rentgenového difraktometru a jeho hlavním úkolem je měřit intenzitu dopadajícího záření a někdy také směr rozptýleného paprsku. Detekce je založena na schopnosti rentgenového záření reagovat s hmotou a produkovat jasné signály, jako například generovat elektrické napětí [45]. Nejběžnějšími typy detektorů jsou scintilační a polovodičové Si(Li) detektory (srovnání viz Obrázek 3.4).



Obrázek 3.4 Porovnání detektoru D/teX Ultra 250 se scintilačním detektorem



Obrázek 3.5 Znázornění difraktogramu

Z difraktogramu lze vyčíst poměrně spoustu informací o měřené látce. Na Obrázek 3.5 je uveden výčet informativních hodnot.

1. Pozice difrakčních maxim
 - Identifikace fází
 - Mřížkové konstanty
2. FWHM – šířka difrakčního maxima v polovině jeho výšky
 - Kvalita krystalu
 - Velikost krystalitu
 - Narušení mřížky
3. Integrál amorfni složky (pozadí)
 - Krystalinita materiálu
4. Integrál difrakčního maxima
 - Kvantitativní analýza
5. Poměr intenzit
 - Přednostní orientace

3.3 Výpočet velikosti krystalitů

Velikost krystalitů zásadním způsobem ovlivňuje šířky difrakčních maxim. Čím užší je naměřené maximum, tím větší je krystalit. Pomocí Scherrerovy rovnice je možné vypočítat velikost krystalitů až do hodnoty 0,6 μm [46]. K výpočtu je zapotřebí znát šířku difrakčního maxima v polovině jeho výšky (Full Width Half Maximum – FWHM).

Rovnici lze zapsat ve tvaru:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (3.2)$$

kde: L je velikost krystalitu

K je tzv. shape factor (nejčastěji hodnota 0,9)

β je korigovaná hodnota FWHM [rad.]

θ je Braggův úhel [rad.]

β se zde vypočítá jako:

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2}, \quad (3.3)$$

kde: B je FWHM naměřeného spektra [rad.]

b je FWHM spektra standardu při podobném úhlu [rad.]

Tímto se docílí výpočtu velikosti krystalitu bez přístrojové chyby.

Kromě Scherrerovy rovnice se pro výpočet velikosti krystalitů používají další dvě metody, Halder-Wagner a Williams-Hall. Principem obou metod je výpočet pomocí tzv. integral breadth (integrální šířka) každého naměřeného difrakčního maxima. Výpočtem vznikají grafy, které jsou proloženy lineární křivkou.

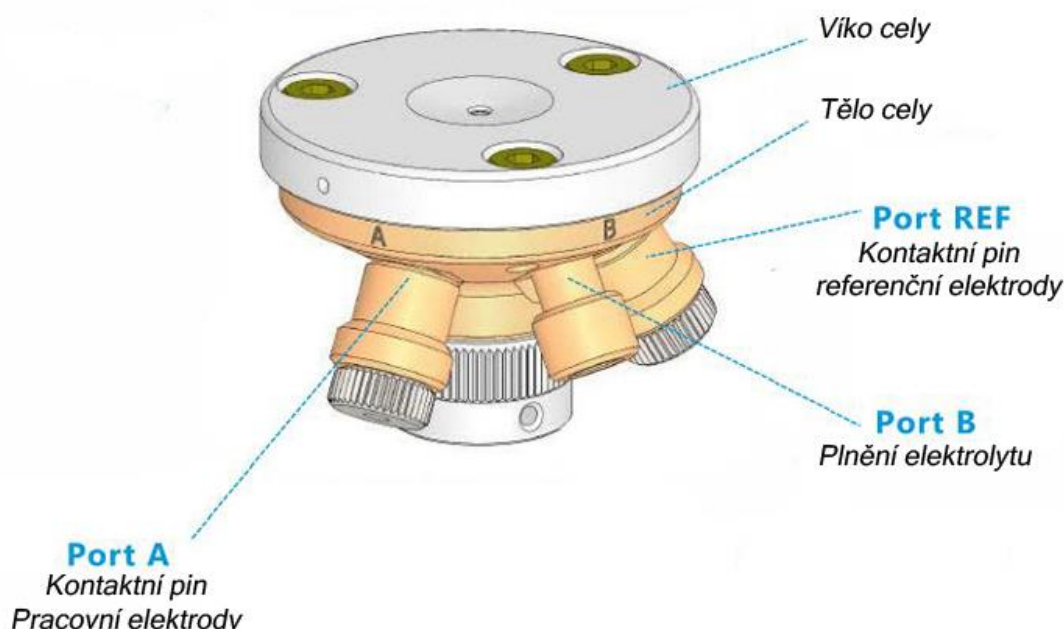
3.4 Možnosti měření elektrodových materiálů pomocí XRD

V odborné literatuře se rentgenové difrakce pro charakterizaci elektrodových materiálů využívá již dlouhá desetiletí. Zejména v poslední době se můžeme setkat s analýzami typu ex-situ, in-situ a operando.

Principem ex-situ měření je, že při cyklování elektrochemické cely se cyklování zastaví na požadovaném potenciálu a poté je provedeno vyjmutí vzorku z měřicí cely ven

a ten je následně podroben měření. V případě lithno-iontových elektrodoových materiálů je nutné po celou dobu udržovat vzorek v ochranné atmosféře, což vyžaduje použití minimálně speciálního hermetizovaného držáku vzorků s krycí fólií. Z výše uvedeného je zřejmé, že elektroda je vystavena manipulaci se vzorkem, při které může nastat velké množství nepříznivých vlivů, které mohou ovlivnit naměřené výsledky. Opětovné vložení elektrody do elektrochemické cely je sice možné, ale opakovaná montáž a demontáž bude výrazně ovlivňovat životnost takovéto cely. Tento typ měření je tedy spíše vhodný na analýzu elektrodoového materiálu jednorázově např. až na konci jeho životnosti

Během in-situ charakterizace jsou materiály cyklovány ve speciálních celách určených k in-situ měření, (viz Obrázek 3.7) a na rozdíl od ex-situ se cyklování při požadovaném potenciálu pouze pozastaví, ale měření probíhá přímo v cele. Odpadá tedy krok manipulace se vzorkem.



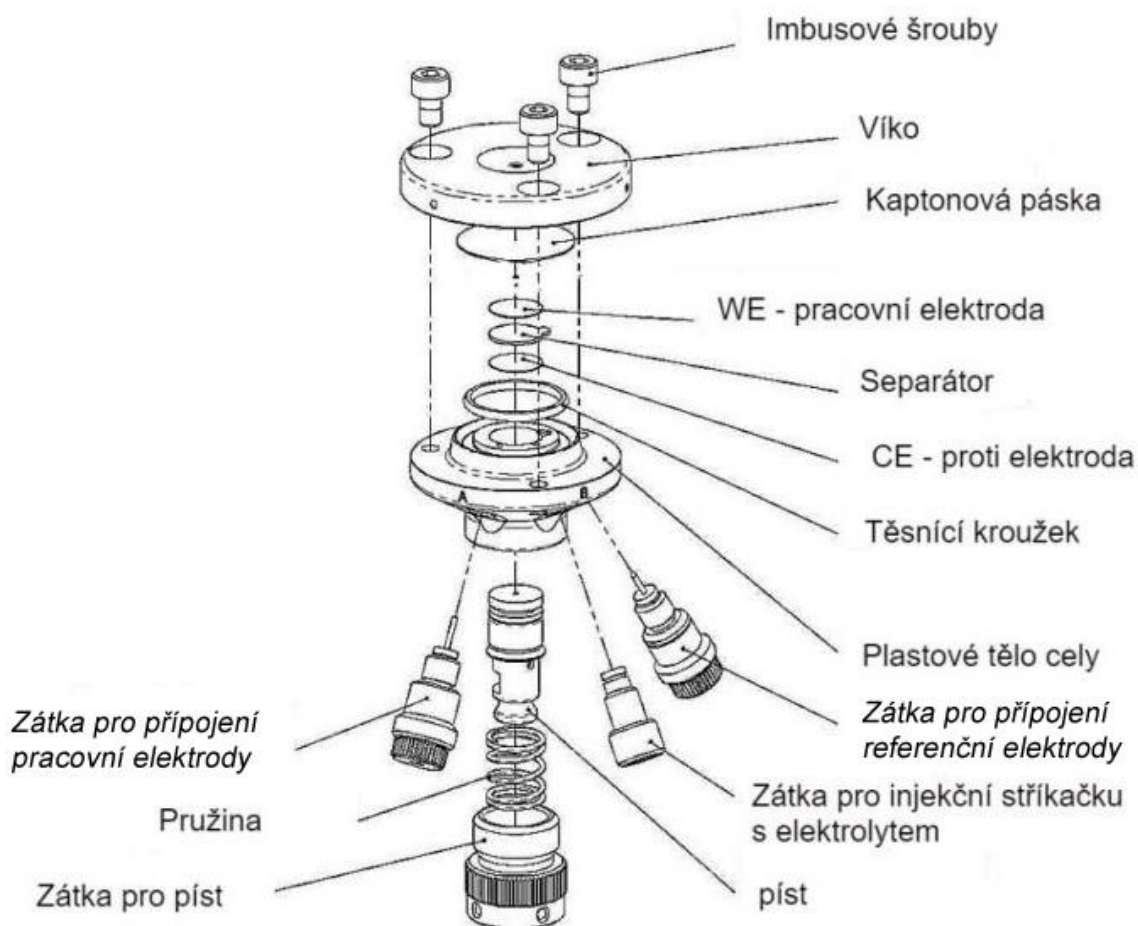
Obrázek 3.6 Testovací cely fy. EL-CELL ECC-Opto-Std ve složeném stavu [46]

Výraz operando je velmi podobný in-situ měření, s tím rozdílem, že cyklování pokračuje a měření probíhá za „běhu“. Často jsou elektrodové materiály charakterizovány nikoli v experimentálních člancích, ale přímo v reálných již složených bateriích.

Na druhou stranu navrhnout spolehlivou celu pro in-situ měření je velmi složité, a dostupné komerční systémy pro in-situ analýzy jsou extrémně drahou záležitostí vyžadující velké modulární difraktometry. Pro pochopení mechanismů probíhajících v bateriích jsou oba typy měření stejně důležité.

Měření, v rámci této diplomové práce, bylo provedeno metodou in-situ a operando ve výše uvedeném typu cely. Celu tvoří několik částí – plastové tělo a horní víko z oceli,

které se k tělu připevní pomocí tří šroubků. Měřicí okno cely umístěné v horním víku má průměr 10 mm a je opatřeno krycí vrstvou z Kaptonové pásky. Kromě Kaptonové pásky se používá i Beryliové sklíčko, ale z důvodu bezpečnosti práce nebylo použito (dosud nebyla ověřena kompatibilita s měřicími roztoky i přesto, že se v literatuře běžně používá pro lithno iontové baterie). Uvnitř se nachází kladná elektroda, separátor, záporná elektroda a elektrolyt. Sestava cely je podrobně znázorněna na obrázku 3.7.



Obrázek 3.7 Testovací cely fy. EL-CELL ECC-Opto-Std v rozloženém stavu [46]

4 Shrnutí a vytyčení cílů diplomové práce

Cílem diplomové práce je v první řadě prostudování problematiky principu činnosti vybraných lithno iontových akumulátorů, ověření funkčnosti rentgenového difraktometru MiniFlex 600 HR fy Rigaku ve spojení s elektrochemickou celou fy EL-CELL ECC-Opto-Std. Při měření bude velmi důležité pečlivě optimalizovat jak nastavení difraktometru a měřicí cely, tak i celého měřícího procesu, abychom mohli získat kvalitní výsledky.

Z předchozích kapitol vyplývá, že při nabíjení a vybíjení baterií dochází k určitým změnám v krystalografické struktuře materiálu. Ionty lithia se interkalují do katodového materiálu čímž v materiálu vzniká pnutí, které roztahuje mřížku a mění mřížkové parametry a celkový objem struktury. Posouzení objemových změn materiálu v průběhu cyklování úzce souvisí s životností baterie. Z některých studií je zřejmé, že i nepatrný detail, jako rozdílná velikost zrn, dokáže naprosto změnit elektrochemické vlastnosti materiálu, jako je počet cyklů a s ním spojený úbytek kapacity.

Cílem experimentální části je ověřit možnosti využití rentgenové strukturní analýzy na materiálu LiFePO_4 . Dalším bodem je charakterizace různých druhů materiálů používaných pro lithno-iontové baterie na bázi LiMn_2O_4 pomocí rentgenového difraktometru. V další fázi práce budou naměřená data důkladně analyzována. Kromě LiMn_2O_4 budou v práci charakterizovány a analyzovány materiály $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ a $\text{LiNi}_{0,4}\text{Cr}_{0,1}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, u kterých bude posouzen vliv dopantů na stabilizaci objemových změn. Výsledná data budou porovnávána s nejnovějšími studiemi.

Pokud se podaří překonat problémy způsobené strukturálními změnami a dekompozicí katodového materiálu, jsou tyto materiály vhodné například jako náhrada drahých a toxických baterií na bázi LiCoO_2 .

Pochopení procesů uvnitř struktury může napomoci v plánování dalších kroků syntézy materiálů s dlouhou životností.

5 Ověření možnosti použití metody rentgenové strukturní analýzy

5.1 Popis zhotovení elektrody LiFePO_4

V první fázi byla vypracována kladná elektroda, pro kterou byl použit komerční materiál LiFePO_4 . Práškový materiál byl smíchán s uhlíkem (Super-P) a pojivem polyvinylidene fluoride (PVDF) v hmotnostním poměru 80:10:10. Následně vzniklý prášek byl zalit 600 μl rozpouštědla N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP). Vzniklá pasta byla míchána na magnetické míchačce po dobu minimálně 24 hodin a poté nanášena na hliníkovou fólii vyraženou ve tvaru cely a sušena při 50 °C po dobu 1 hodiny. Poté byla nanášena druhá vrstva aktivní hmoty a následoval proces sušení při 50 °C po dobu 1 hodiny a následně dosušení při 105 °C po dobu minimálně 24 hodin. Po důkladném vysušení byl vzorek zalisován pomocí laboratorního lisu CARVER 3851 tlakem 2500 kg/cm². Na vzorek bylo nanášeno 11,3 mg aktivní hmoty.

Teoretická kapacita byla vypočítána podle vzorce:

$$Q = \frac{nF}{3,6 \cdot M_m} [\text{mAh/g}], \quad (5.1)$$

kde n je počet interagujících elektronů, F je Faradayova konstanta a M_m molární hmotnost. Molární hmotnost LFP je 157,76 g/mol. Teoretická kapacita připravené elektrody činí 169,89 mAh/g (kvalifikovaný odhad kapacity je 140 mAh/g).

Pro nabíjení rychlostí 1C je nutno spočítat, jaký proud je zapotřebí, aby se baterie plně nabíla za 1 hodinu. Výpočet se provede vynásobením odhadované kapacity hmotností aktivní hmoty vzorku. Proud, který je třeba nastavit na potenciostatu, činí 1,582 mA.

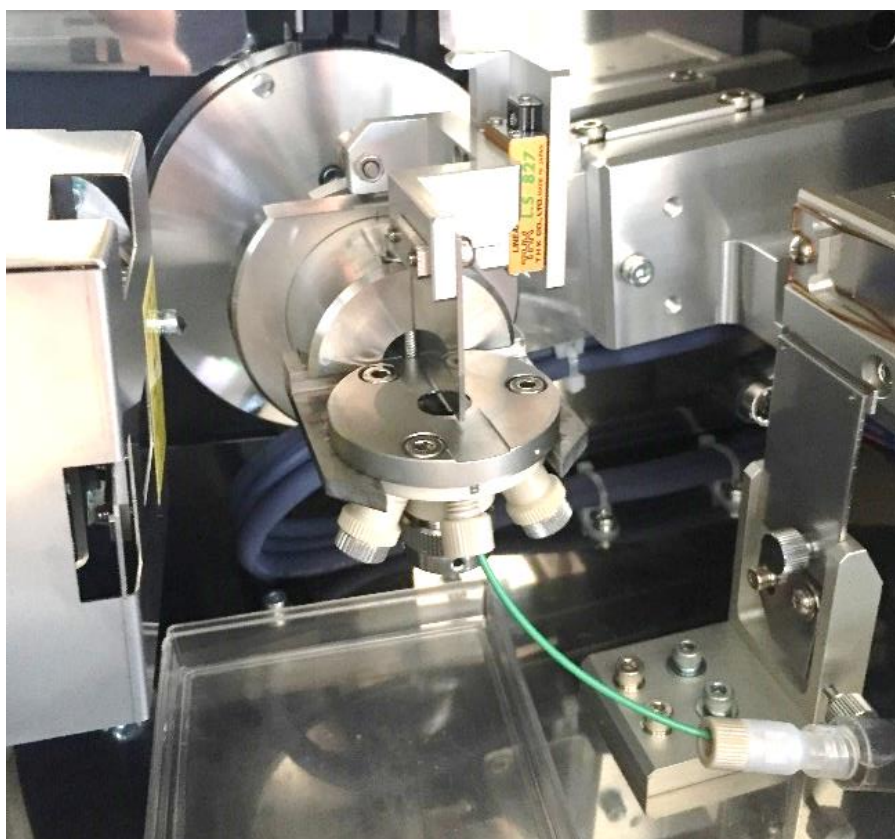
5.2 Popis sestavení cely

Cela pro účely měření baterií in-situ byla sestavena v rukavicovém boxu s argonovou atmosférou. Jako katoda byl použit již připravený vzorek, jako anoda kovové lithium, sklaminát jako separátor a 1 molární lithium hexafluorofosfát (1M LiPF_6) smíchán s EC a DEC (v poměru 1:1) jako elektrolyt.

5.3 Popis měření

Sestavená cela byla pomocí speciálního držáku umístěna do prostoru difraktometru (viz Obrázek 5.1) a připojena k potenciostatu fy Metrohm-Autolab pomocí připojovací redukce.

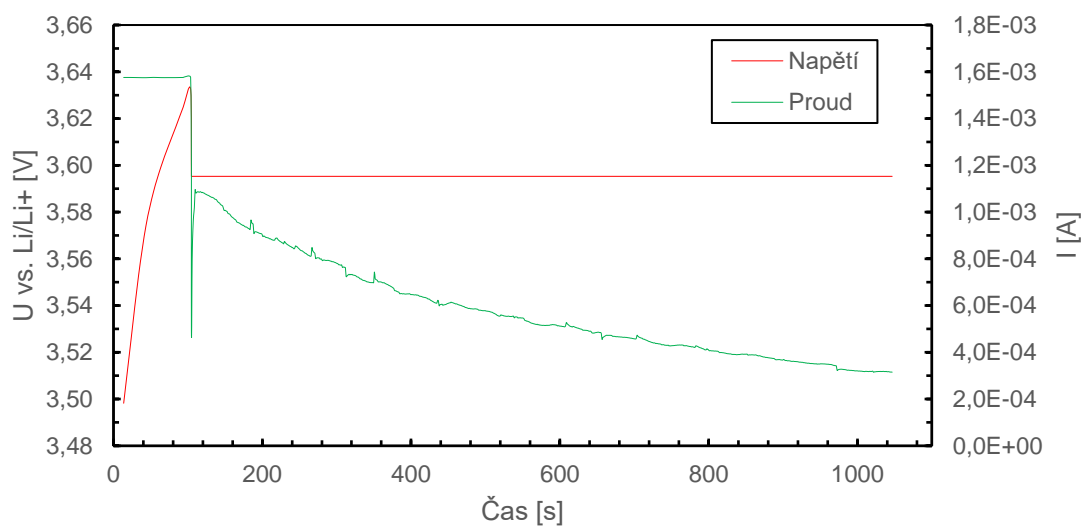
Nejprve byla cela nabíjena galvanostaticky proudem 1C (1,582 mA) až do překročení čtyř hodnot nastaveného limitu potenciálu. poté následovalo přepnutí do potenciostatického módu, ve kterém nabíjení pokračovalo až dokud nabíjecí proud neklesl na hodnotu C/2. Poté bylo provedeno měření na difraktometru. Měření na difraktometru probíhalo v rozsahu $15\text{--}105^\circ$ s krokem $0,02^\circ$ a rychlostí $0,6^\circ/\text{min}$. Jedno měření trvalo 150 minut. Pro účely vertikálního ořezání rentgenového záření byla použita divergentní clona DS0100. K ořezání záření v horizontálním směru a zamezení tak odrazu záření od ocelového víka cely byla použita IHS clona s šířkou štěrby rovnou 5 mm. Pro odfiltrování rušivého $K\beta$ záření byl použit plíšek z niklu o tloušťce 0,03 mm.



Obrázek 5.1 Sestavená cela upevněná v difraktometru

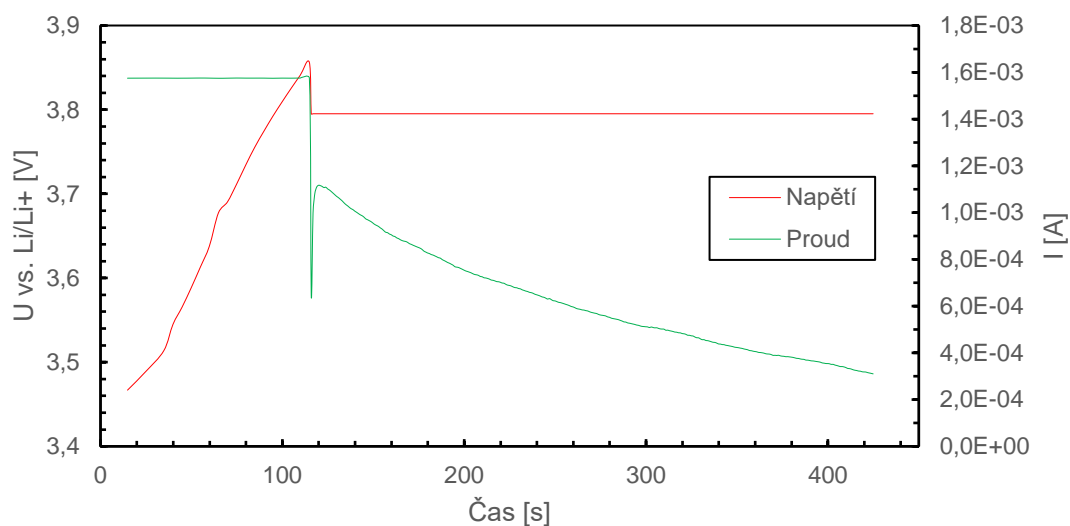
5.4 Naměřené výsledky

Měření vzorku na potenciostatu



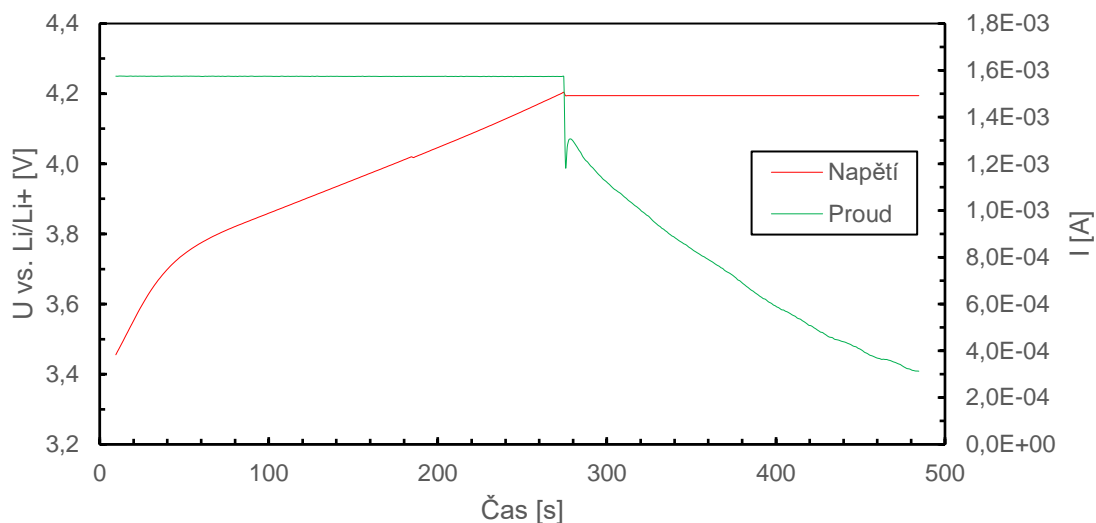
Obrázek 5.2 Průběh měření do 3,6 V

Pomocí SW Nova jsme schopni zjistit jaký náboj byl dodán, a z toho poté odvodit kapacitu. Z prvního měření lze odvodit kapacitu 110 mAh/g.



Obrázek 5.3 Průběh měření do 3,8 V

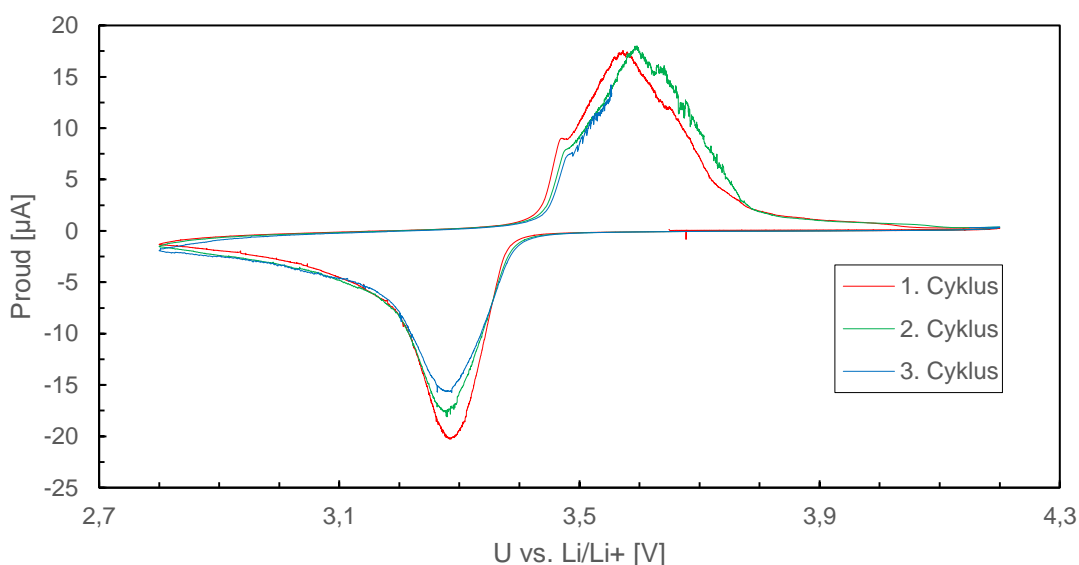
Při druhém měření byl článek nabíjen až do 3,8 V stejným způsobem. Z druhého měření vyšla kapacita 8,6 mAh/g.



Obrázek 5.4 Průběh měření do 4,2 V

Stejným způsobem se nabíjelo i do 4,2 V. Dodaná kapacita v tomto případě činila 14 mAh/g. Celková kapacita při 4,2 V je tedy 133 mAh/g, což je hodnota blízká kvalifikovanému odhadu kapacity stanovená v předchozí kapitole.

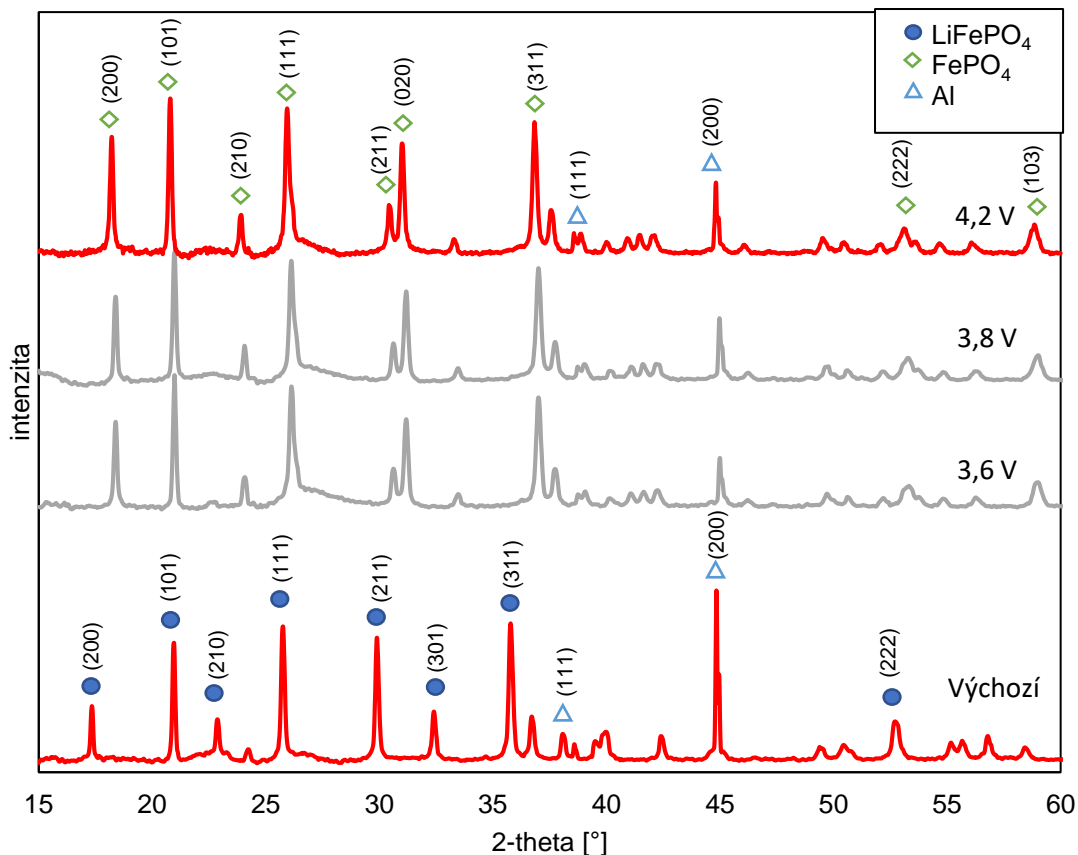
Cyklická voltametrie vzorku



Obrázek 5.5 CV charakteristika LFP článku.

Baterie byla cyklována v rozsahu potenciálů 2,8-4,2 V s krokem 0,1 mV/s. Z Obrázek 5.5 je patrné, že již při druhém cyklu došlo k výraznému poklesu proudu při vybíjení a posunu nabíjecího platu směrem k vyšším napětím. Lze vidět, že baterie velkou část své kapacity získala již při nabití do 3,6 V, což můžeme vidět posléze i na difraktogramu (viz Obrázek 5.6)

XRD měření vzorku



Obrázek 5.6 Difraktogram LFP v různém stupni nabití.

Z naměřených spekter si lze všimnout, že už při nabití na 3,6 V došlo k téměř všem změnám ve struktuře materiálu. Lze vypožorovat změnu fáze při úhlu 2-theta cca 30° s označením (211), který byl velmi silně potlačen a vytvořilo se u něj difrakční maximum s označením (020). U většiny maxim došlo také k mírnému posunu ve směru osy x a zvýšení intenzity odraženého signálu. Rietveldovou analýzou byly zjištěny data (viz Tabulka 5.1), která jsou na desetinu přesná se studií [13]. Objem struktury materiálu se při nabíjení změnil o 6,92 %.

Tabulka 5.1 Výsledky Rietveldovy analýzy pro materiál LiFePO_4

Parametr	LiFePO_4	FePO_4
Mřížková konstanta a	10,33 Å	9,81 Å
Mřížková konstanta b	6,01 Å	5,79 Å
Mřížková konstanta c	4,69 Å	4,77 Å
Objem elementární buňky	291,28 Å ³	271,11 Å ³

Shrnutí

Pokud bychom chtěli měřit jen parametry materiálu při nabitém a vybitém stavu, tak lze použít metodu použitou v tomto případě. Vzhledem k tomu, že nás zajímají změny při nabíjení, jeví se tato metoda nevhodná. Daleko vhodnější by bylo nabíjet galvanostaticky proudem velmi malým (alespoň C/10) a rentgenové difrakční spektrum zaznamenávat kontinuálně.

Délka měření byla vzhledem k použité divergentní cloně DS0100 odhadnuta na 150 minut. Vzhledem k tomu by stálo za zvážení zhotovit clonu, která dovolí propustit více záření, aniž by zasahovala do kovového víka cela. Tím by se výrazně zkrátil čas potřebný k dosažení uspokojivých intenzit odraženého záření.

Další nevýhodou této metody měření je fakt, že celý proces musel být neustále pod kontrolou a nebylo možné jej automatizovat.

Měřicí metodu bude nutné v následujícím kroku optimalizovat tak abychom docílili lepších výsledků. Dalším důležitým krokem bude zejména vyhotovit novou clonu, která nám umožní zkrátit čas měření, alespoň částečně automatizovat měřicí metodu a optimalizovat nabíjecí cyklus.

6 Rentgenová strukturní analýza

Tato kapitola je zaměřena na optimalizaci měřicího procesu a vyhodnocení výsledků naměřených pomocí metody rentgenové strukturní analýzy (XRD) a jejich následném zpracování v programu PDXL2.

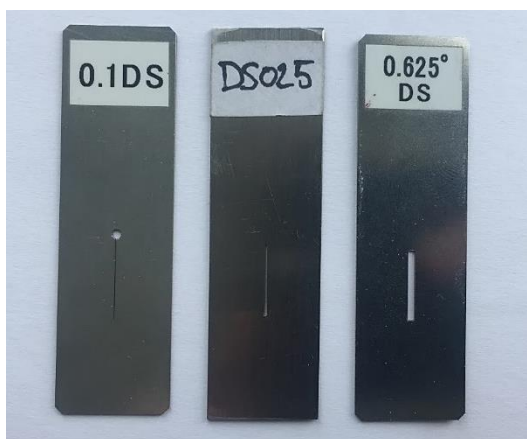
V rámci práce byly změřeny materiály LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ a $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$. Všechny materiály byly zhotoveny metodou syntézy v pevné fázi [47], [48].

Na zmíněných člancích byly provedeny následující úkony:

- XRD charakterizace práškového materiálu,
- XRD charakterizace složené cely při nabíjení metodou *operando*,
- analýza naměřených dat pomocí Rietveldovy metody.

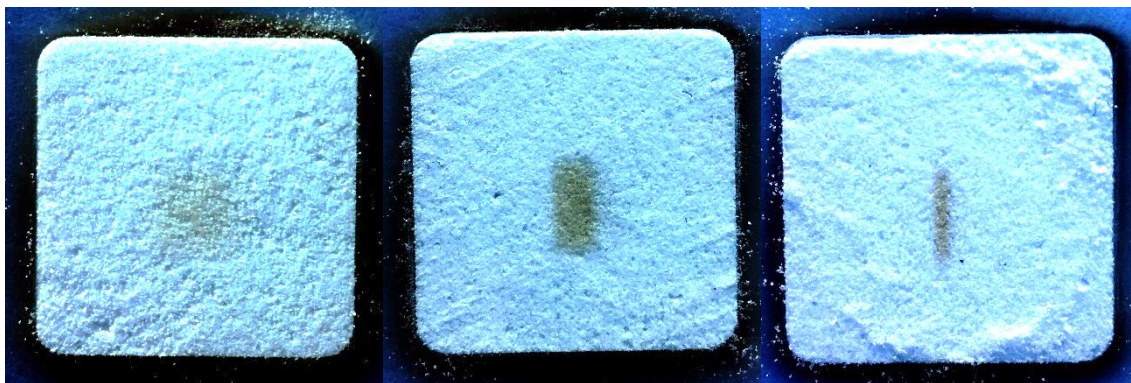
6.1 Optimalizace procesu měření

Pro optimalizaci měření byla zhotovena, metodou drátového řezání, nová clona z plíšku tloušťky 1 mm a šířkou štěrbin 0,25 mm. Tato clona vyplňuje mezeru mezi dostupnými clonami DS0100 a DS0625 (viz Obrázek 6.1).



Obrázek 6.1 Dostupné divergentní clony spolu s clonou DS0250

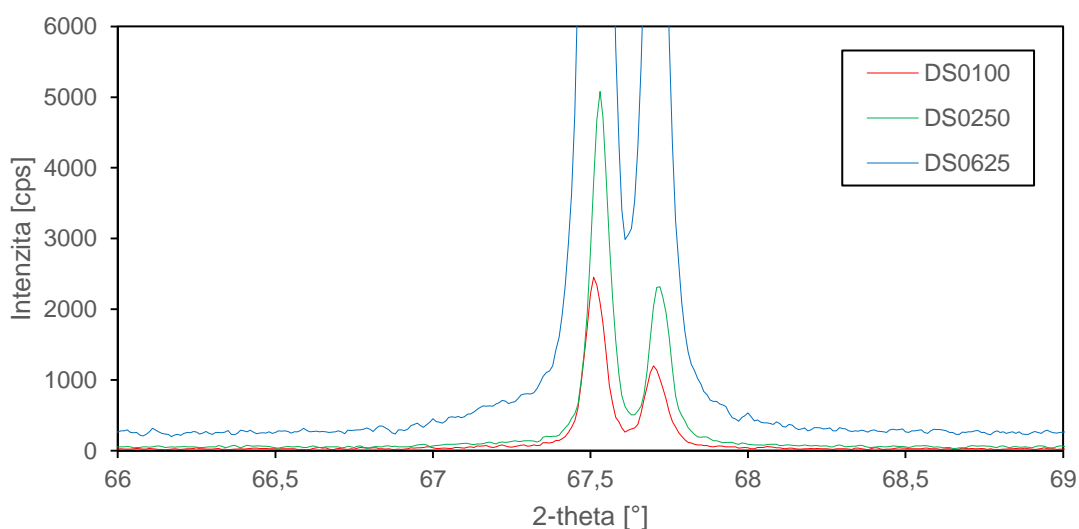
Změna šířky clony má vliv na šířku oblasti vzorku, která je vystavena rentgenovému záření. Pro zjištění zasažené části vzorku při daném úhlu, byla clona podrobena testu s jemně namletým chloridem sodným., který byl umístěn do držáku práškových vzorků. Měření probíhalo na úhlech 10-12°, 20-25° a 60-65°. Chlorid sodný má tu vlastnost, že po expozici rentgenového záření jeho povrch změní barvu (viz Obrázek 6.2).



Obrázek 6.2 Oblast zasažená rentgenovým zářením

Při nižších úhlech (levý snímek) je intenzita dopadajícího záření poměrně rozprostřena, zatímco při středních úhlech (snímek uprostřed) je intenzita soustředěna na optimální část vzorku, a pro vyšší úhly platí, že se záření soustředí do velmi malé části vzorku. Šířka svazku je i při nízkém úhlu 10° dostatečně úzká, aby nezabírala i kovové víko cely.

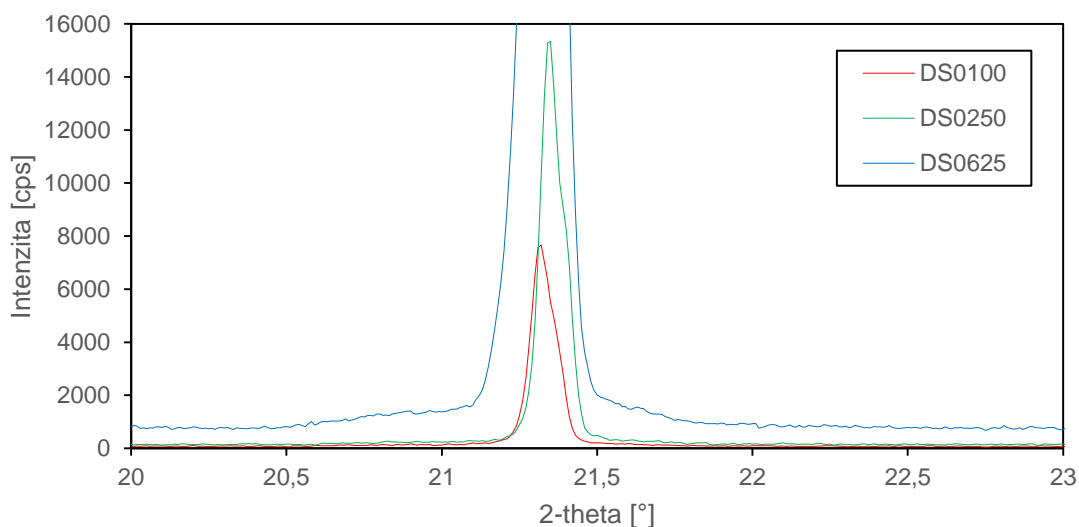
Poté byla clona proměřena na standardu z materiálu LaB_6 . Tento materiál se pokládá za standard z důvodu, že jeho teoretická velikost krystalitů je tak velká, že rozšíření maxim je ovlivněno zejména měřicím přístrojem, tzn. že chyba měření se u něj dá zanedbat. Porovnání clon je znázorněno na Obrázek 6.3, Obrázek 6.4 a Obrázek 6.5. Srovnání je provedeno na středních, nižších a vyšších úhlech. Ze všech tří srovnání je patrné, že clona DS0250 v celém rozsahu úhlů zvýšila intenzitu o polovinu oproti cloně DS0100, aniž by došlo k výraznému navýšení šumu či pozadí. Clona DS0625 oproti všem ostatním clonám vykazovala velký nárůst pozadí v celém rozsahu úhlů.



Obrázek 6.3 Srovnání divergentních clon na středních úhlech

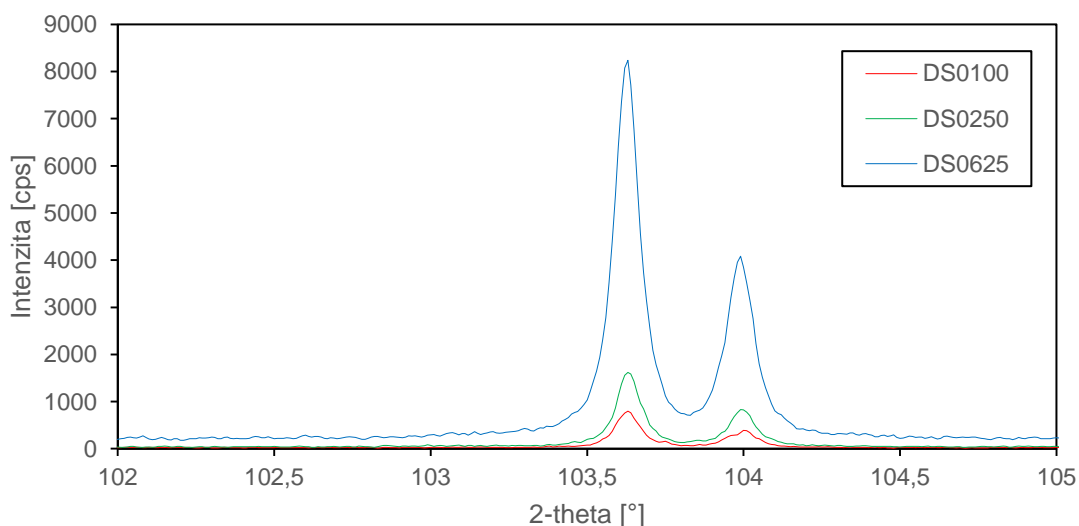
Z obrázku srovnání clon na středních úhlech by se mohlo zdát, že clona DS0625

výrazně zkresluje paty difrakčních maxim. Tento jev je však způsoben dokonalou krystalitou měřeného materiálu. Jedním ze sledovaných parametrů je FWHM (šířka maxima při polovině jeho výšky). Pro clonu DS0625 je šířka $0,0776^\circ$, pro DS0250 $0,0684^\circ$ a pro DS0100 $0,0736^\circ$.



Obrázek 6.4 Srovnání divergentních clon na nižších úhlech

Pozadí je pro clonu DS0625 několikanásobně zvýrazněno. FWHM pro DS0625 $0,0944^\circ$, pro DS0250 $0,0603^\circ$ a pro DS0100 $0,0648^\circ$.



Obrázek 6.5 Srovnání divergentních clon na vyšších úhlech

Při vyšších úhlech není zkreslení clony DS0625, až na zvýrazněné pozadí, tak markantní. FWHM pro DS0625 je $0,0983^\circ$, pro DS0250 $0,0915^\circ$ a pro DS0100 $0,098^\circ$. Difrakční maxima při úhlech větších než cca 90° mají u většiny materiálů velmi nízké

intenzity. Pokud nás právě tyto intenzity zajímají, bude nejvýhodnější zvolit právě clonu DS0625, popřípadě DS0250. Při použití clony DS0100 v této části spektra, nezískáme z materiálu příliš mnoho informací, protože některé složky se můžou ztratit v šumu.

Clonu DS0625 navíc nelze použít pro měření s celou EL-CELL ECC-Opto-Std, jelikož zabíraná šířka rentgenového záření při nižších úhlech je příliš velká a zabírá tak i kovové víko cely, což se pak projeví na difraktogramu zvýšenou úrovní pozadí na nízkých měřicích úhlech. To ztěžuje následné, zejména kvantitativní analýzy.

Vzhledem k výše uvedeným informacím je clona DS0250 optimální pro použití s celou EL-CELL ECC Opto-Std v celém rozsahu úhlů. Dosáhla nejlepších výsledků sledovaného parametru FWHM.

6.2 Příprava elektrod

Práškový materiál byl smíchán s uhlíkem (Super-P) a pojivem polyvinylidene fluoride (PVDF) v hmotnostním poměru 80:10:10. Následně vzniklý prášek byl zalit 600 μ l rozpouštědla N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP). Vzniklá pasta byla míchána na magnetické míchačce minimálně po dobu 24 hodin a poté nanášena na isopropylalkoholem očištěné hliníkové fólie vyražené ve tvaru cely a sušeny při 50 °C po dobu 1 hodiny. Poté byla nanášena druhá vrstva aktivní hmoty a následoval proces sušení při 50 °C po dobu 1 hodiny a následně dosušení při 105 °C po dobu minimálně 24 hodin. Po důkladném vysušení byly vzorky zalisovány pomocí laboratorního lisu CARVER 3851 tlakem 2500 kg/cm². V Tabulka 6.1 jsou uvedeny hmotnosti aktivní hmoty jednotlivých vzorků.

Tabulka 6.1 Přehled hmotností nanášené aktivní hmoty na jednotlivých vzorcích

Vzorek	Hmotnost aktivní hmoty
LiMn ₂ O ₄	15,80 mg
LiNi _{0,5} Mn _{1,5} O ₄	13,20 mg
LiCr _{0,1} Ni _{0,4} Mn _{1,5} O ₄	9,73 mg

6.3 Popis měření

Měření pomocí XRD probíhalo u všech tří vzorků při stejných podmínkách nastavení přístroje. Pro účely vertikálního ořezání rentgenového záření byla použita divergentní clona DS0250. K ořezání záření v horizontálním směru a zamezení tak odrazu záření od víka cely byla použita IHS clona s šířkou štěrbinou rovnou 5 mm. Pro odfiltrování rušivého K β záření byl použit plíšek z niklu o tloušťce 0,03 mm.

Měření práškového materiálu bylo provedeno v rozsahu 10-100° s krokem 0,01° a rychlostí 1°/min. Doba měření vycházela přibližně na hodinu a půl.

Měření složené cely bylo provedeno v rozsahu $10-112,54^\circ$ s krokem $0,01^\circ$ a rychlostí $1,8^\circ/\text{min}$. Takové nastavení umožnilo měřit po hodině, což bylo sesynchronizováno s rychlostí nabíjení. Po předchozích zkušenostech při měření in-situ, kdy docházelo ke kontaminaci cely vlhkostí kvůli netěsnostem, bylo měření provedeno metodou operando (viz kapitola 3.4), a následná potenciostatická či galvanostatická měření probíhala v rukavicovém boxu.

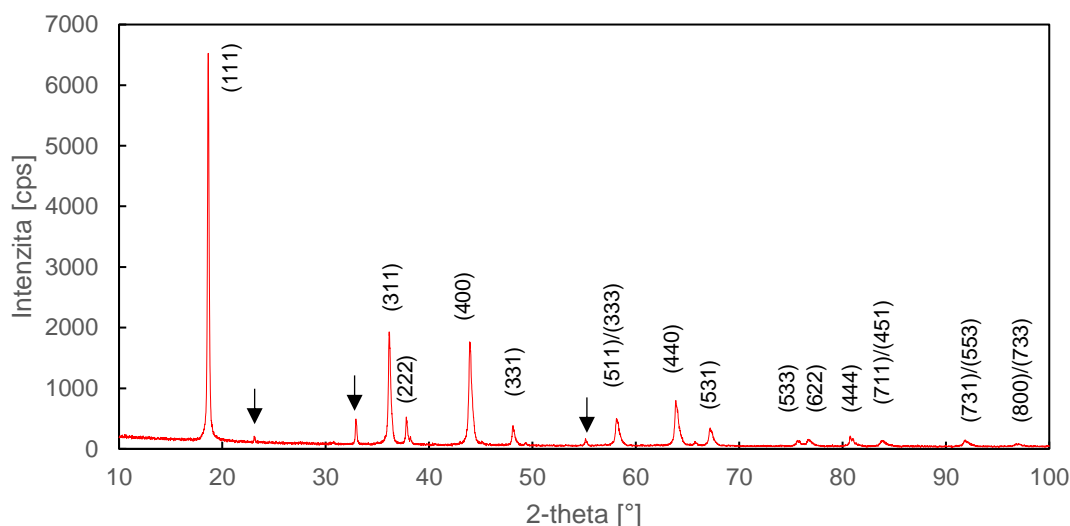
Nabíjení každého článku bylo provedeno proudem C/20, který byl dostatečně malý na to, abychom dosáhli optimálního počtu měření a spolehlivě zaznamenaly změny probíhající ve struktuře materiálu. Pro výpočet nabíjecího proudu byly nejprve vypočítány teoretické kapacity [mAh/g] jednotlivých článků a z nich dále zjištěn proud 1C (což je proud při kterém se baterie plně nabije za jednu hodinu), vynásobením teoretické kapacity hmotností jednotlivých vzorků [mAh]. Jednotlivé hodnoty jsou uvedeny v kapitolách u příslušných materiálů.

Analýza naměřených XRD spekter probíhala v programu PDXL2. Prvním krokem analýzy je korekce pozadí a přiřazení jednotlivých maxim. V dalším kroku se naměřené hodnoty porovnají s hodnotami databází a přiřadí se tak jednotlivá maxima určitým fázím. Máme na výběr ze dvou variant databází COD (Crystallography Open Database) a ICDD (International Centre for Diffraction Data, varianta PDF-2), přičemž COD je volně dostupná. Poté můžeme přikročit k Rietveldově analýze pomocí metody WPPF (Whole Powder Pattern Fitting). Výstupem těchto analýz jsou grafy procentuálního zastoupení jednotlivých fází ve vzorku, velikost mřížkové konstanty [Å] při určité úrovni nabití, velikost krystalitů a v neposlední řadě i přednostní orientaci hliníku. Nutno podotknout, že analýzy byly provedeny v rozsahu $22^\circ-112,54^\circ$, z důvodu neadekvátního změření difrakčního maxima na úhlu cca 18° , jelikož se nachází přímo v difrakčním maximu Kaptonové pásky.

Ve všech třech případech se u difrakčních maxim hliníku uplatňuje přednostní orientace roviny *hkl* (200) s march koeficientem okolo hodnoty 0,4 až 0,5. To znamená, že krystaly hliníku jsou rozmístěny v upřednostněné rovině (200) a na difraktogramu se proto tato rovina projeví výrazněji oproti ostatním rovinám.

6.4 LiMn_2O_4

Prvním zkoumaným materiálem je čistý LiMn_2O_4 bez žádných příměsí. Tento materiál byl zvolen jako referenční, z důvodu nejednodušší nestabilizované struktury.



Obrázek 6.6 Difraktogram práškového LMO

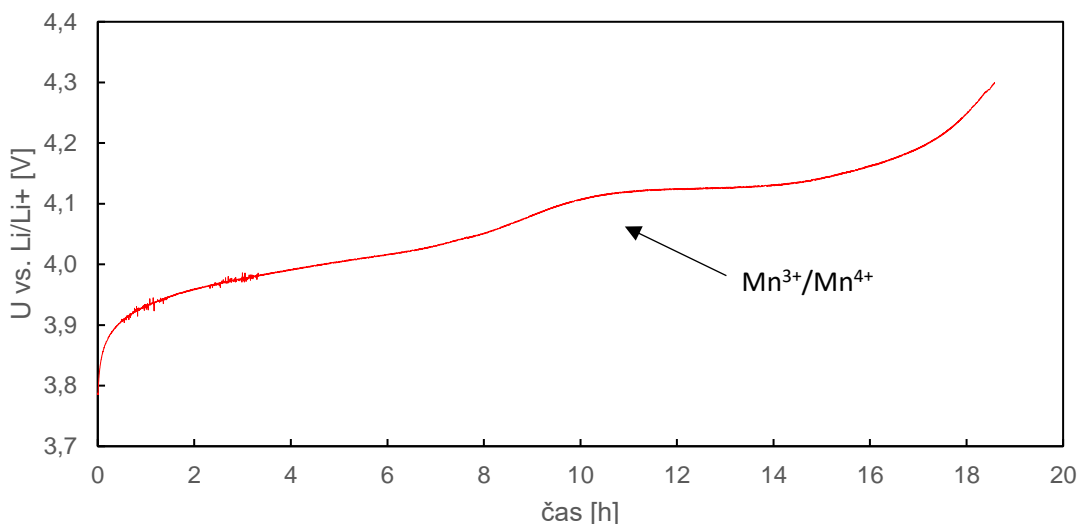
Na Obrázek 6.6 je znázorněno počáteční spektrum naměřené na práškovém materiálu. Lze si zde všimnout několika parazitních fází (v grafu znázorněny šipkou), které se nepodařilo určit, a tak byly v rámci pozdějších analýz upozaděny. Rietveldova analýza na tomto materiálu vykazovala odchylku 15,43 % tzv. R_{wp} faktor, což je vzhledem k několika neurčeným parazitním fázím a nedostatečnému odrazu při malém úhlu dostačující. Ideální hodnota R_{wp} faktoru je $< 10\%$. Hodnota R_{wp} faktoru představuje odchylku naměřeného difraktogramu od nasimulované matematické funkce. Tento materiál nevykazuje žádnou přednostní orientaci.

Z informací uváděných na kartě materiálu lze dohledat typ prostorové grupy, v tomto případě s označením $Fd-3m$ (227). Srovnání výsledků Rietveldovy analýzy se studií [32] je znázorněno v Tabulka 6.2.

Tabulka 6.2 Srovnání výsledků Rietveldovy analýzy LMO

Parametr	Rietveld	Studie [32]
Mřížková konstanta [\AA]	8,2280	8,2473
Objem elementární buňky [\AA^3]	557,03	560,97

Velikost krystalitů byla vypočítána pomocí rovnice (3.2). V tomto případě se velikost krystalitu rovná 386,6 Å. Výpočet byl proveden pro difrakční maximum při úhlu 43,95°.

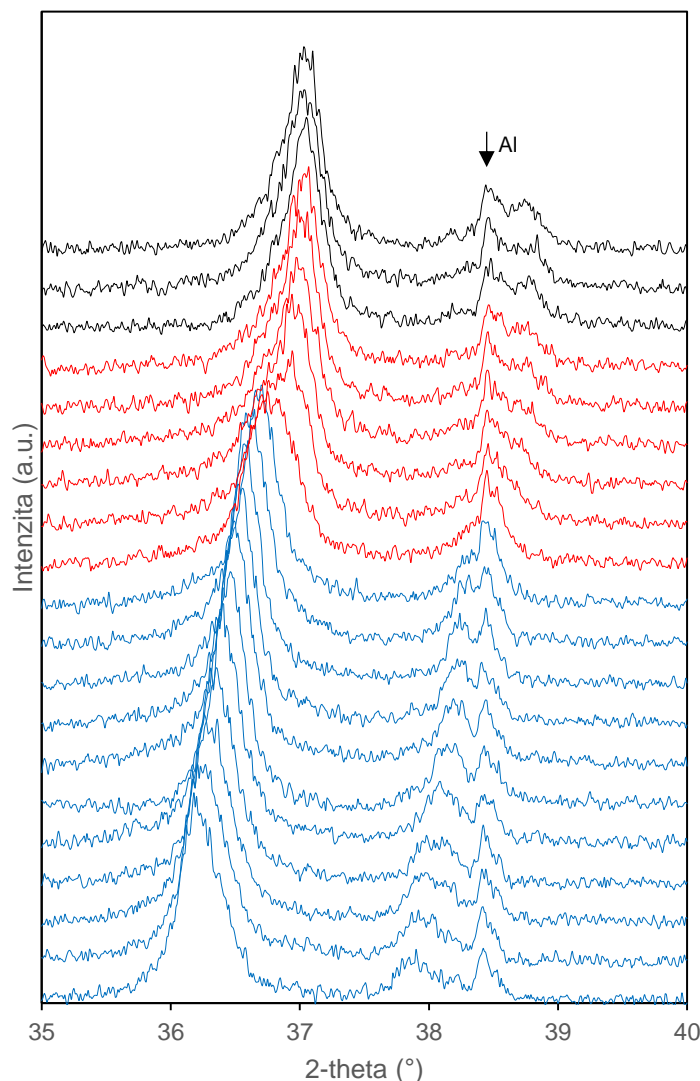


Obrázek 6.7 Nabíjecí křivka pro materiál LMO

Nutno poznamenat, že následující měření probíhalo až po cyklování, ačkoliv je uvedeno v této kapitole později, jelikož prvně měření vzorek neodpovídal teoretickým předpokladům založených na výpočtech kapacity a nabíjecího proudu. Složená cela byla vložena do difraktometru a skrze redukci napojena na potenciostat Bio-logic ovládaný pomocí softwaru EC-Lab. Pro nabíjení byla zvolena metoda galvanostatického cyklování s limitujícím napětím (GCPL). Prvním krokem bylo stanovení molární hmotnost LiMn_2O_4 , která se rovná 180,814 g/mol, z ní jsme následně pomocí rovnice 4.1 vypočítali teoretickou kapacitu. Teoretická kapacita čistého LMO je rovna 148 mAh/g. Pro účely měření byla tato kapacita odhadována na 72 mAh/g (založeno na znalosti složení aktivní hmoty, zmíněných parazitních fázích a předchozích měřeních). Hodnota nabíjecího proudu byla stanovena na 57 μA , což je proud, při kterém by se baterie měla plně nabít za 20 hodin (C/20). Na Obrázek 6.7 lze vidět určité zašumění křivky při prvních 4 hodinách nabíjení. Tento šum může být způsoben například vyvíjením plynů při oxidaci. Napěťový skok okolo 9 hodiny nabíjení je způsoben oxidací Mn^{3+} na Mn^{4+} . Je zřejmé, že se baterie nabíla již po necelých 19 hodinách, tudíž odhadovaná kapacita byla ještě o něco nižší. Dodaná kapacita baterie činila 67,32 mAh/g.

Souběžně s nabíjecím cyklem bylo spuštěno i měření na difraktometru. Nastavení měření je uvedeno v kapitole 6.1. Kalibrace správného umístění vzorku byla provedena změřením určité části spektra a následným porovnáním s již naměřeným spektrem prášku. Na Obrázek 6.8 je znázorněn difraktogram výsledného měření. Celkem bylo naměřeno 20 spekter v plném rozsahu, avšak pro účely demonstrace poslouží okno v rozsahu úhlů

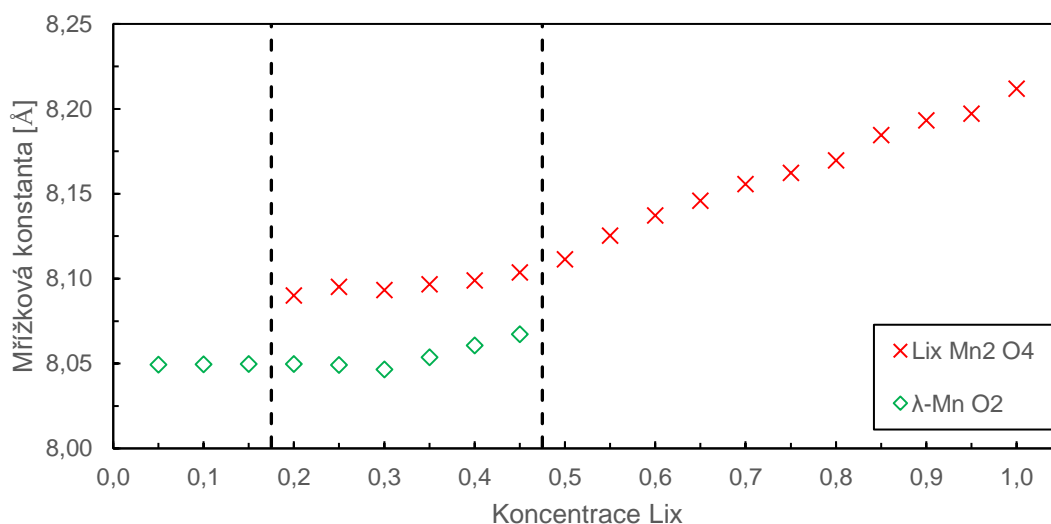
35° - 40°, na kterém jdou nejlépe vidět změny, které zde probíhají. Modrou barvou je zvýrazněna první fáze, červenou dvoufázová oblast a černou fáze druhá.



Obrázek 6.8 Difraktogram LMO při nabíjecím cyklu.

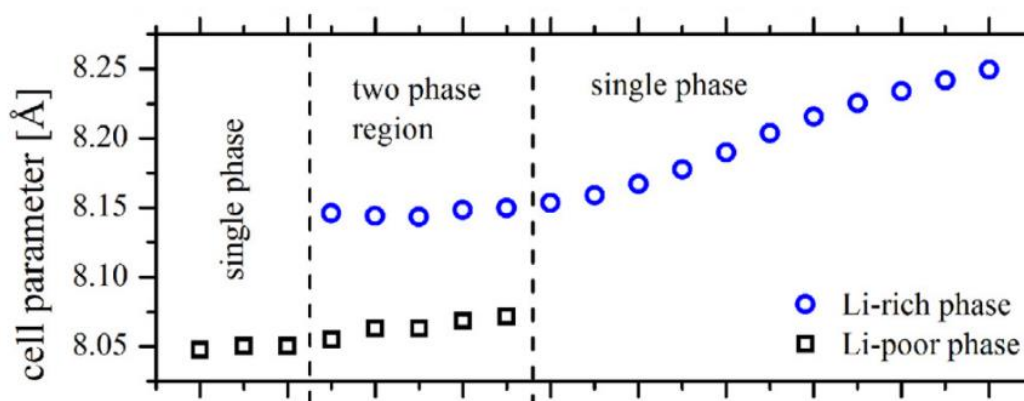
Na difraktogramu lze vidět reflexní roviny při úhlech 36,2° (311) a 37,9° (222). Difrakční maximum hliníku s rovinou (111) je po celou dobu procesu neměnné a je vyznačeno šipkou. To je důkazem, že v procesu deinterkalace nedocházelo k posunu vzorku uvnitř cely, což je nezbytným předpokladem získání dobře analyzovatelných dat. Je zde zřejmý posun rovin (311) a (222) k vyšším difrakčním úhlům, což vyjadřuje změnu mřížkové konstanty. Tyto informace jsou v korelaci s literaturou. Během prvních 11 skenů lze vidět pouze posun rovin, a od 12. do 17. skenu se vyskytuje oblast se dvěma fázemi, přičemž druhá fáze byla identifikována jako λ -MnO₂. Při cca 10. hodině nabíjení dochází k malému napětíovému skoku, tato doba odpovídá přibližně 11. skenu XRD, kdy pomalu dochází k vytvoření druhé fáze. Tento skok je přisuzován probíhajícímu

uspořádání lithia v LMO [32]. U druhé fáze není při dalším nabíjení zaznamenána žádná větší změna mřížkové konstanty tak, jako u první fáze. Na naměřených spektrech bylo dosaženo odchylky R_{wp} v rozsahu 10,00 % až 11,86 %. Výsledky Rietveldovy analýzy jsou znázorněny na Obrázek 6.9 a Obrázek 6.11.

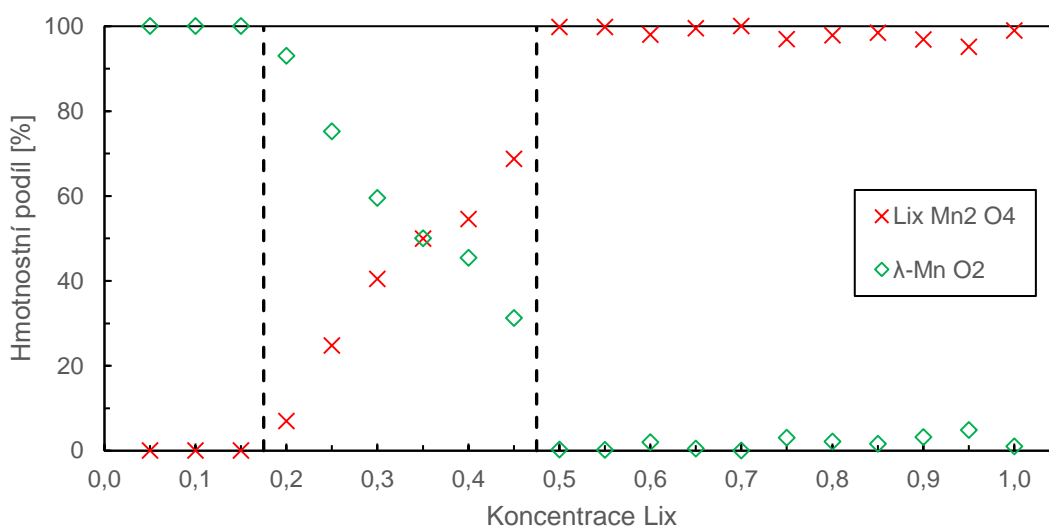


Obrázek 6.9 Výsledek Rietveldovy analýzy LMO – Mřížková konstanta

Výsledky Rietveldovy analýzy korespondují s předpoklady změny mřížkového parametru. Se snižujícím se obsahem lithia v elektrodě klesá i mřížková konstanta. Při prvním skenu byla tato hodnota 8,21 Å a při 17. skenu, tam kde fáze zaniká, byla hodnota mřížkové konstanty 8,09 Å. V rozsahu od 12. do 17. skenu se mřížková konstanta první fáze změnila jen nepatrně. Dle předpokladů zaznamenala mřížková konstanta druhé fáze pouze malou změnu v rozsahu 8,05 Å až 8,067 Å. Další nabíjení není možné z důvodu dosažení limitujícího napětí 4,3 V. Pro srovnání jsou na Obrázek 6.10 znázorněny data studie [32]. Objemové změny při nabití dosáhli 5,82 %.

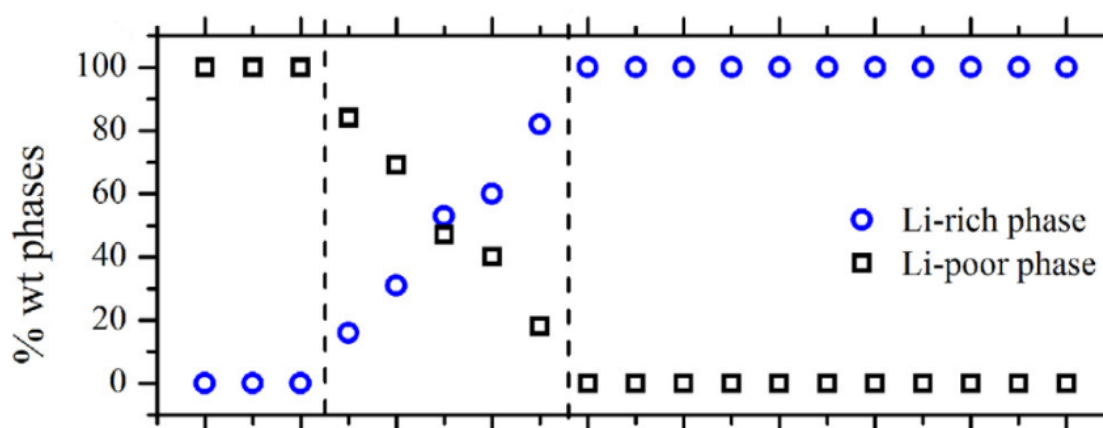


Obrázek 6.10 Výsledek studie [32] LMO – Mřížková konstanta



Obrázek 6.11 Výsledek Rietveldovy analýzy LMO – Hmotnostní podíl fází

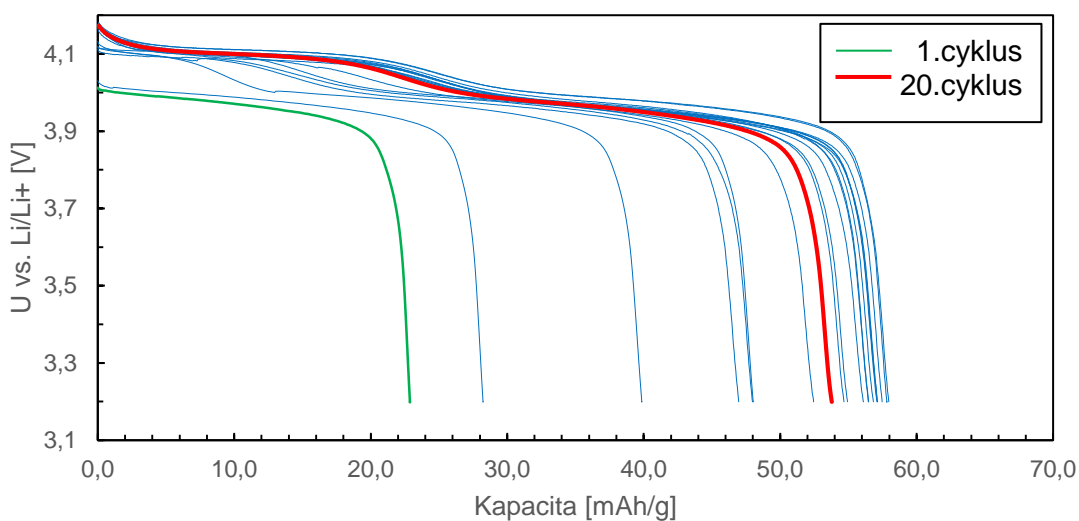
Na Obrázek 6.11 můžeme vidět hmotnostní podíl obou fází v průběhu nabíjení. Hodnoty korespondují s daty studie [32] které jsou znázorněny na Obrázek 6.12.



Obrázek 6.12 Výsledek studie [32] LMO – Hmotnostní podíl fází

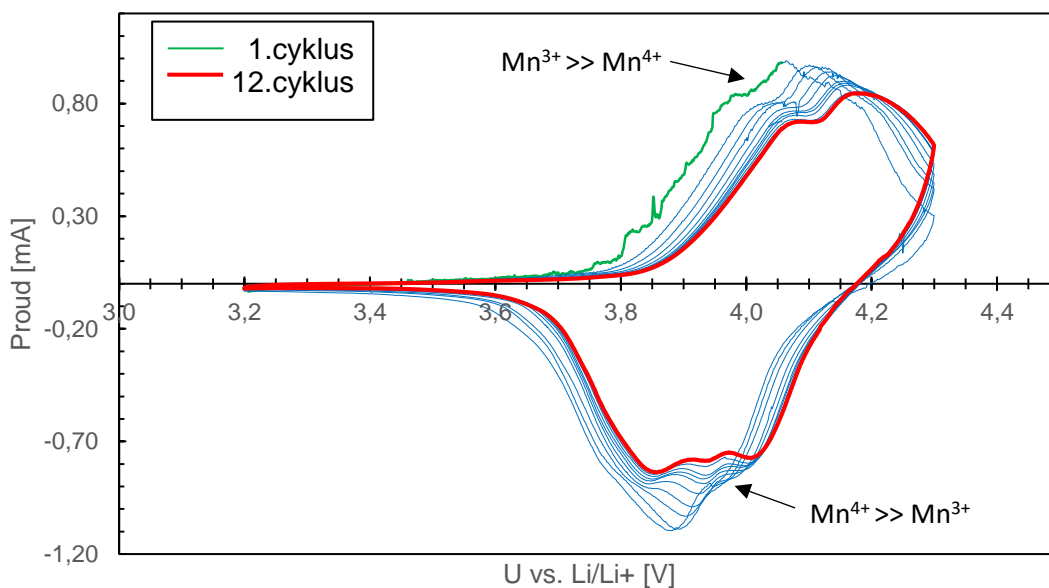
Prvně byly na vzorku provedeny dvě procedury, a to galvanostatické cyklování a cyklická voltametrie. Obě probíhaly v rukavicovém boxu s argonovou atmosférou, z důvodu zamezení znehodnocení elektrolytu vlivem vlhkosti.

Pro galvanostatické cyklování byl zvolen proud C/5 který činil 0,326 mA. Z Obrázek 6.13 je patrné, že během 20 cyklů došlo k neobvyklým změnám vybíjecí kapacity. První cyklus vybíjení (znázorněn zeleně) vykazoval vybíjecí kapacitu pouhých 22,8 mAh/g. Kapacita postupně rostla až se ustálila při posledním cyklu (zvýrazněn červeně) na hodnotách kolem 55 mAh/g. Tento jev je zřejmě způsoben parazitními fázemi.



Obrázek 6.13 Vybíjecí kapacita vzorku LMO

Po galvanostatickém cyklování byla na vzorku provedena cyklická voltametrie, celkem 12 cyklů. Nastavení potenciálového okna bylo v rozsahu 3,2-4,3 V s krokem 0,1 mV/s. Z přiloženého voltamogramu (viz Obrázek 6.14) je patrné, že během cyklování dochází k postupnému posunu potenciálu nabíjecích a vybíjecích maxim, spolu se snížením hodnot nabíjecího a vybíjecího proudového maxima, což má za následek další snížení kapacity. První cyklus je znázorněn zeleně, poslední červeně. Jsou zde patrné i dva oxidační/redukční peaky, první představuje změnu $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{0,5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ a druhý změnu $\text{Li}_{0,5}\text{Mn}_2\text{O}_4/\lambda\text{-MnO}_2$.

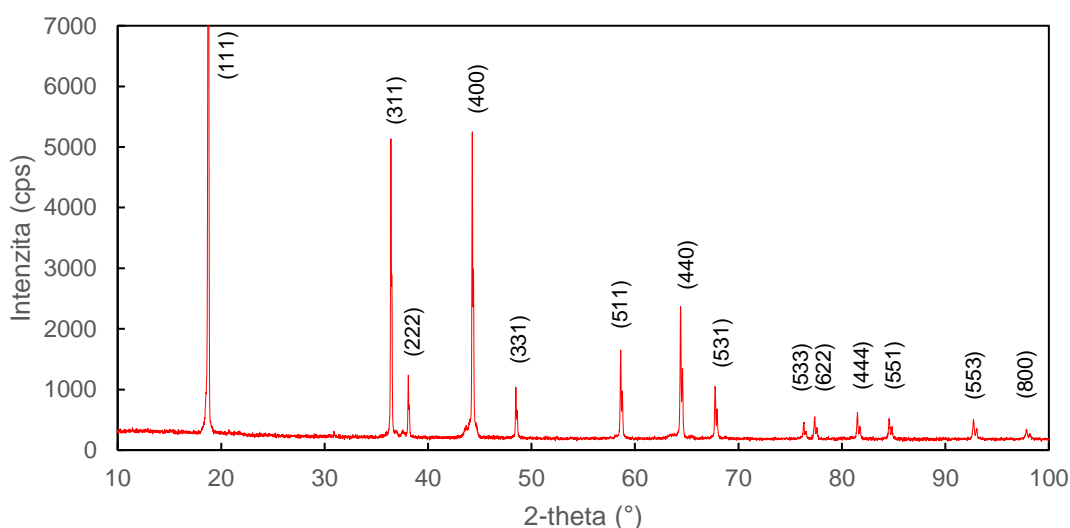


Obrázek 6.14 Voltamogram vzorku LMO

6.5 $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$

Druhým měřeným materiálem je základní LMO dopovaný niklem (LNMO). Předmětem našeho zájmu je zejména posouzení stabilizace struktury částečnou substitucí atomů manganu niklem, který je přidán ze dvou důvodů. Prvním důvodem je stabilizace struktury a snížení objemových změn v materiálu v průběhu nabíjení/vybíjení a druhým důvodem je dosažení vyššího vybíjecího napětí, a tedy vyšší hodnoty měrné energie materiálu.

Na Obrázek 6.15 se nachází naměřené difrakční spektrum pro práškový LNMO. Oproti LMO došlo ke zvýraznění intenzit všech difrakčních maxim a změně šířky difrakčních maxim vlivem větší velikosti krystalitů.



Obrázek 6.15 Difraktogram práškového LNMO

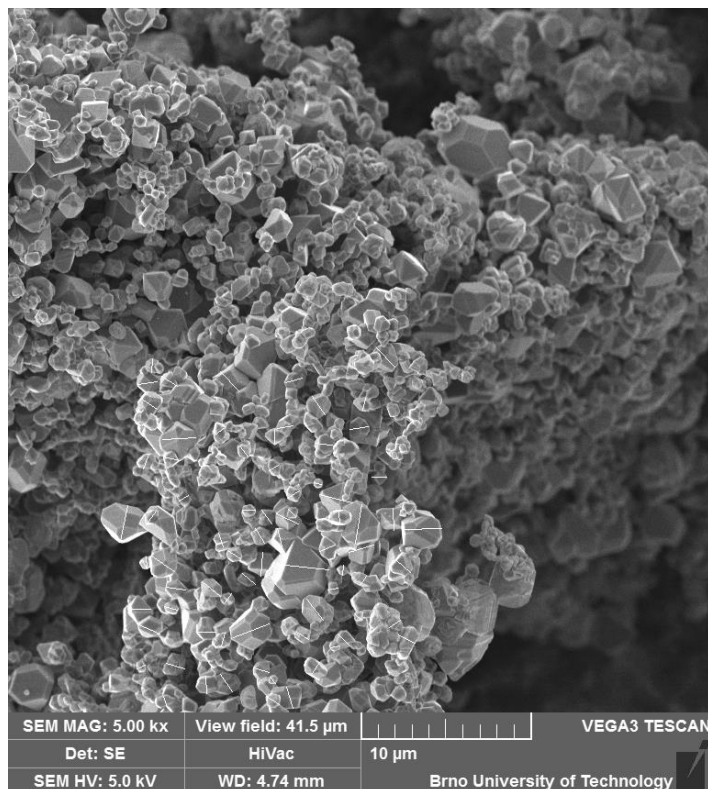
Z karty materiálu, lze dohledat typ prostorové grupy, taktéž s označením $Fd\bar{3}m$. Srovnání výsledků Rietveldovy analýzy se studií [32] je znázorněno v Tabulka 6.3

Tabulka 6.3 Srovnání výsledků Rietveldovy analýzy LNMO

Parametr	Rietveld	Studie [32]
Mřížková konstanta [\AA]	8,1719	8,1808
Objem elementární buňky [\AA^3]	545,732	547,51

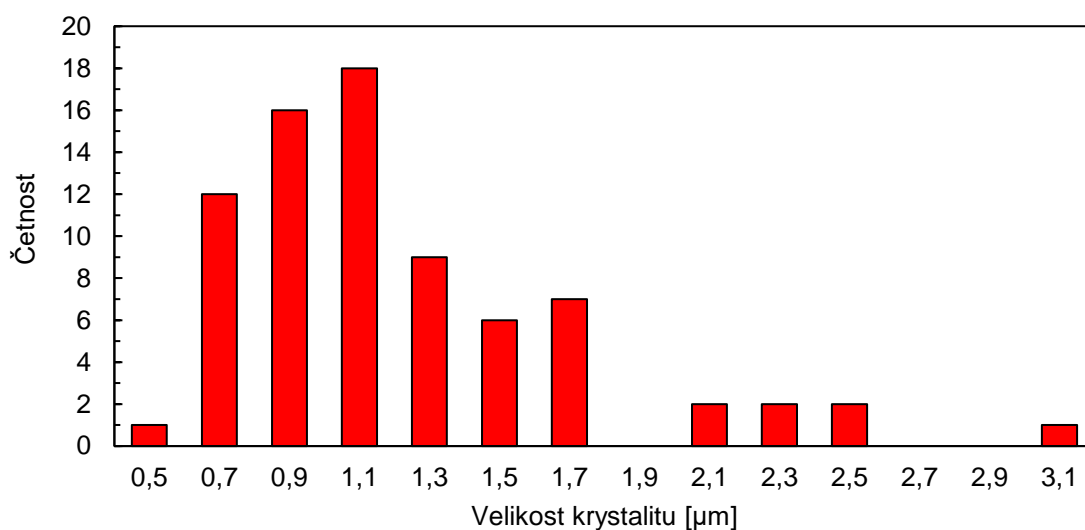
Oproti LMO se mřížková konstanta zmenšila o $0,0561 \text{ \AA}$ a objem mřížky se zmenšil o $11,298 \text{ \AA}^3$. Velikost krystalitu byla vypočítána pro difrakční maximum při úhlu $44,27^\circ$ a rovná se $1439,98 \text{ \AA}$ (tato hodnota je za platností Scherrerovy rovnice). Ověření výpočtu bylo provedeno na snímku ze skenovacího elektronového mikroskopu (viz Obrázek

6.16).



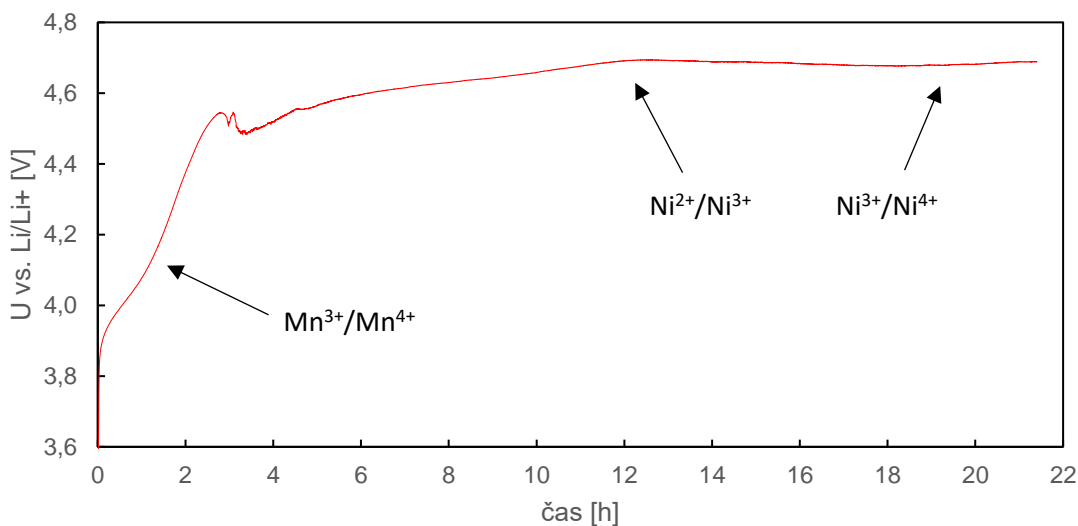
Obrázek 6.16 SEM snímek LNMO

Pomocí SW FIJI Image J byly změřeny délky 75 náhodných krystalitů. Průměrná velikost krystalitu je $1,11 \mu\text{m}$. Zobrazení četnosti jednotlivých rozměrů je znázorněno na Obrázek 6.17. Největší zastoupení mají krystality velké $0,9\text{--}1,1 \mu\text{m}$, vyskytuje se zde i několik krystalitů větších než $2 \mu\text{m}$, které odráží daleko více záření než krystality s menší plochou. Tím lze považovat výpočet dle Scherrerovy rovnice za poměrně přesný i když už je velikost krystalitu za hranicí platnosti.



Obrázek 6.17 Četnosti jednotlivých rozměrů krystalitů LNMO

Je obecně známo, že u čistého LMO dochází ke změně poměru $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ při potenciálu kolem 4 V. Ve struktuře LNMO dochází, mimo změny poměru manganu, i ke změně poměru mezi $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$. Zvýšení nabíjecího/vybíjecího potenciálu s sebou nese zvýšené nároky na stabilitu elektrolytu, u kterého je třeba zajistit, aby se v uvedeném potenciálovém okně nerozkládal, čehož však není možné zcela dosáhnout u standardně používaných elektrolytů na bázi EC/DMC.

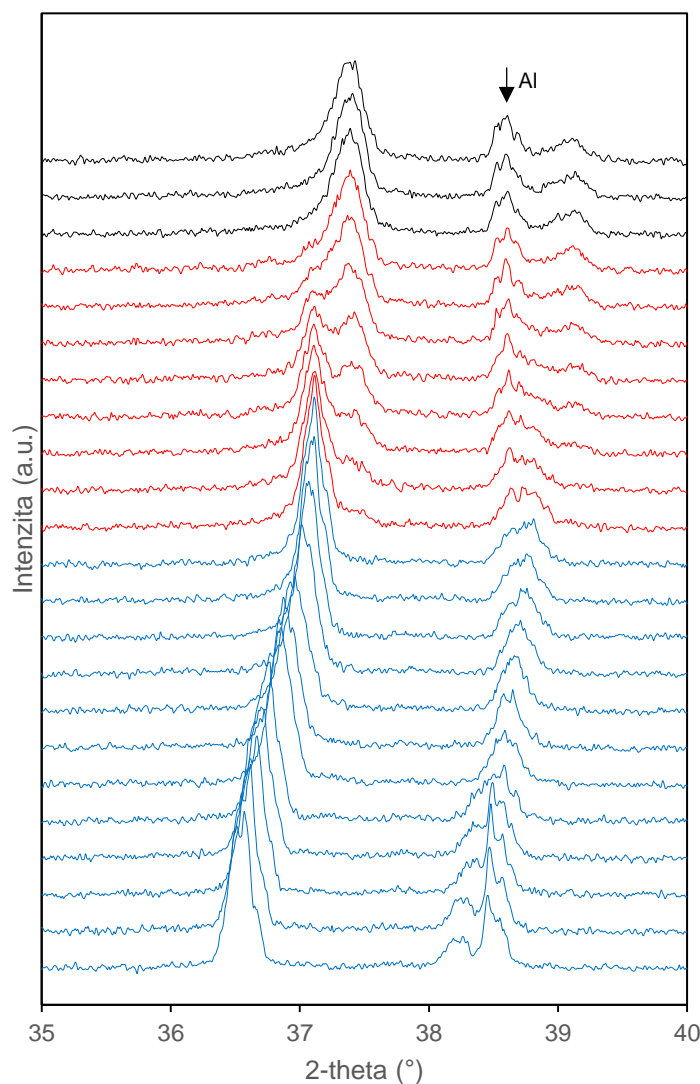


Obrázek 6.18 Nabíjecí křivka pro materiál LNMO

Měření probíhalo stejně jako v předchozím případě. Molární hmotnost LNMO činí 182,69 g/mol, teoretická kapacita je tedy 146,7 mAh/g. Na základě předchozích zkušeností byla kapacita připravené elektrody odhadnuta na 100 mAh/g. Po vynásobení hmotností aktivní hmoty, která činila 13,2 mg, vyšel hodinový nabíjecí proud 1,32 mA a dvacetihodinový nabíjecí proud 66 μA . V oblasti mezi 2. a 4. hodinou nabíjení dochází

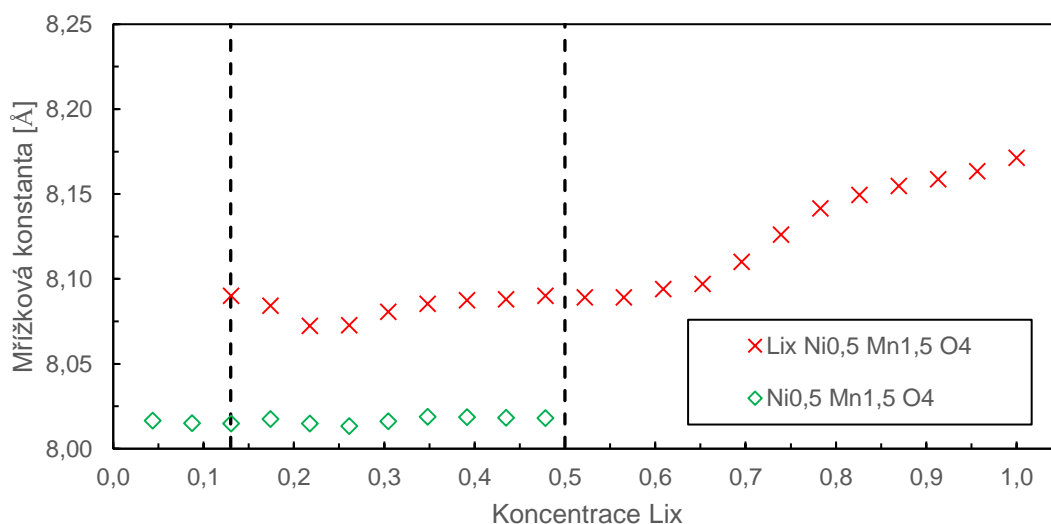
k neočekávanému výkyvu napětí, který může být způsoben opět vyvíjejícími se plyny při oxidaci. Nicméně na difraktogramu se tento výkyv neprojeví. Vzhledem k tomu, že se baterie nabíjela přibližně o hodinu déle, než bylo předpokládáno, byla odhadovaná kapacita větší. Specifická kapacita činí 107 mAh/g.

Souběžně s nabíjecím cyklem bylo, stejně jako v předchozím případě, spuštěno i měření na difraktometru. Nastavení měření se nemění. Kalibrace správného umístění vzorku byla provedena změřením určité části spektra a následným porovnáním s již naměřeným spektrem prášku. Na Obrázek 6.19 je znázorněn difraktogram výsledného měření. Celkem bylo naměřeno 23 spekter v plném rozsahu, avšak pro účely demonstrace poslouží okno v rozsahu úhlů $35^\circ - 40^\circ$, na kterém jdou nejlépe vidět změny, které zde probíhají. Modrou barvou je zvýrazněna první fáze, červenou dvoufázová oblast a černou fáze druhá.



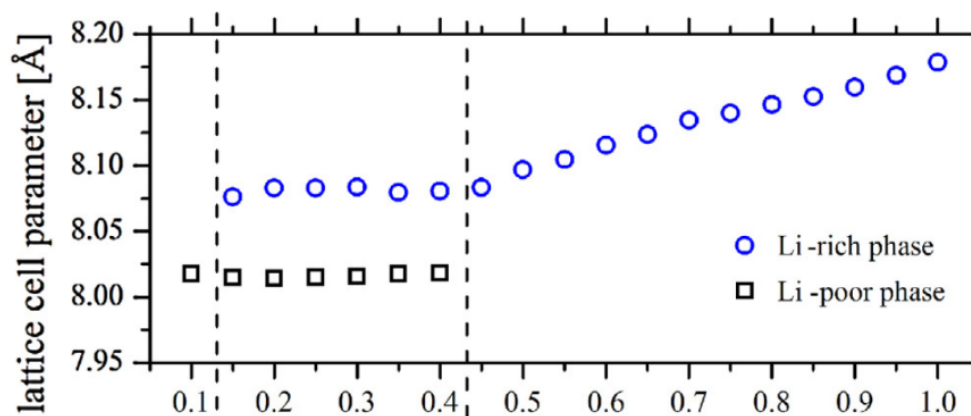
Obrázek 6.19 Difraktogram pro LNMO pro první nabíjecí cyklus

Na difraktogramu lze vidět reflexní roviny při úhlech $36,5^\circ$ (311) a $38,2^\circ$ (222). Difrakční maximum hliníku s rovinou (111) je po celou dobu procesu neměnné a je vyznačeno šipkou. To je důkazem, že v procesu deinterkalace nedocházelo k posunu vzorku uvnitř cely, což je nezbytným předpokladem získání dobře analyzovatelných dat. Je zde zřejmý posun rovin (311) a (222) k vyšším difrakčním úhlům, což vyjadřuje předpokládanou změnu mřížkové konstanty. Tyto informace jsou v korelaci s literaturou. Prvních 12 skenů se pouze posouvají roviny (311) a (222), a od 13. do 20. skenu se zde vyskytuje oblast se dvěma fázemi, přičemž druhá fáze byla identifikována jako $\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$. Na rozdíl od LMO se při vytváření druhé fáze neobjeví žádný napěťový skok. Ani zde není při dalším nabíjení zaznamenána žádná větší změna mřížkové konstanty druhé fáze. Na naměřených spektrech bylo dosaženo odchylky R_{wp} v rozsahu 7,07 % až 8,84 %. Výsledky Rietveldovy analýzy jsou znázorněny na Obrázek 6.20 a Obrázek 6.22.

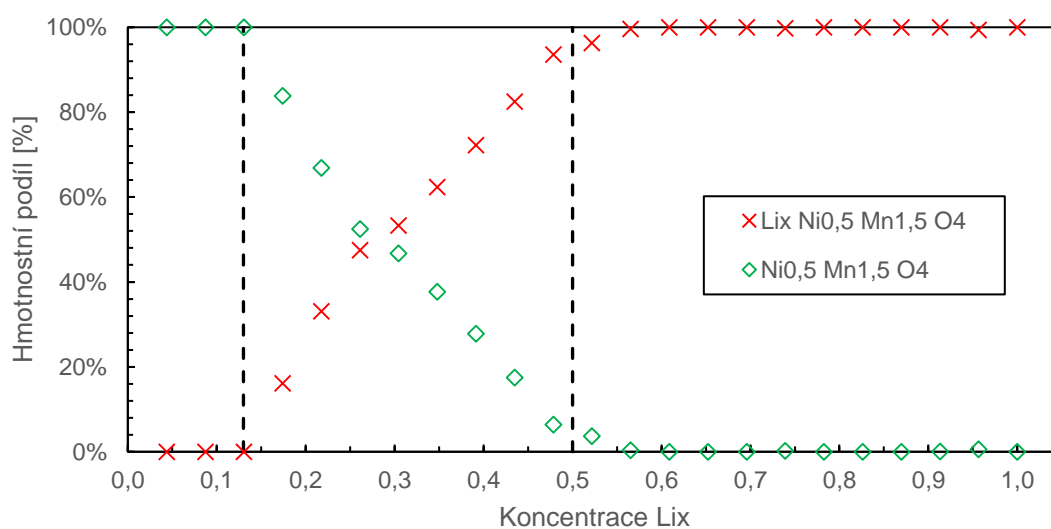


Obrázek 6.20 Výsledek Rietveldovy analýzy LNMO – Mřížková konstanta

I zde výsledky Rietveldovy analýzy korespondují s předpokládanými změnami mřížkového parametru. Se snižujícím se obsahem lithia v elektrodě klesá i mřížková konstanta. Při prvním skenu byla tato hodnota $8,17 \text{ Å}$ a při 20. skenu, kde fáze zanikla, byla hodnota mřížkové konstanty $8,08 \text{ Å}$. V rozsahu od 13. do 20. skenu se mřížková konstanta první fáze změnila jen nepatrně s malým výkyvem při 18. a 17. skenu. Dle předpokladů zaznamenala mřížková konstanta druhé fáze pouze nepatrnou změnu v rozsahu $8,018 \text{ Å}$ až $8,014 \text{ Å}$. Další nabíjení není možné z důvodu dosažení limitujícího napětí $4,82 \text{ V}$. Objemové změny při nabití dosáhli $5,57 \%$. Oproti LMO došlo k nepatrnému zlepšení o dvě desetiny procenta.

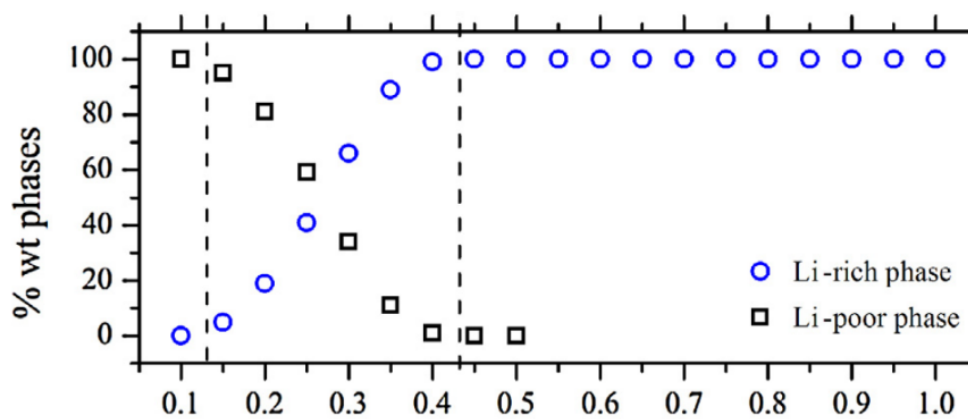


Obrázek 6.21 Výsledek studie [32] LNMO – Mřížková konstanta



Obrázek 6.22 Výsledek Rietveldovy analýzy LNMO – Hmotnostní podíl fází

Na Obrázek 6.22 můžeme vidět hmotnostní podíl obou fází v průběhu nabíjení. Hodnoty korespondují s daty studie [32], které jsou znázorněny na Obrázek 6.23.

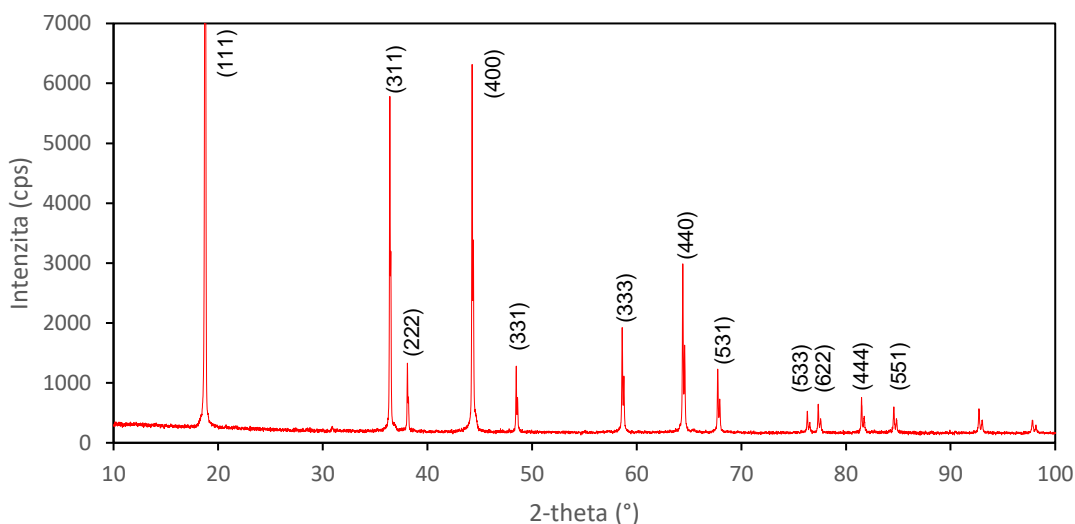


Obrázek 6.23 Výsledek studie [32] LNMO – Hmotnostní podíl fází

6.6 $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$

Třetím a zároveň posledním zkoumaným materiálem je $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ (dále jen LCNMO). Dopováním předchozího materiálu LNMO pomocí chromu dochází k nahrazení velmi malého množství chromu za nikl. Nahrazení pouhého $\text{Cr}_{0,05}$ ve struktuře LNMO výrazně zlepší elektrochemické vlastnosti baterie díky větší síle vazby chrom-kyslík, než je tomu u vazeb nikl-kyslík a mangan-kyslík. Silnější vazba mezi chromem a kyslíkem vede ke zvýšení pevnosti struktury a k zachování vlastností během dlouhodobého cyklování i při vyšších zátěžích. Další výhodou je, že chrom se zapojuje do reakce a během cyklování dochází ke změně z Cr^{3+} na Cr^{4+} a zpět, což vede k zvýšení potenciálu plata směrem k 4,8 V.

Difraktogram práškového materiálu je na Obrázek 6.24. Dle teorie se v tomto materiálu nahradí 0,1 molu niklu chromem. Tato změna se v difraktogramu projeví u difrakčního maxima při úhlu cca 58° . Zatímco u LNMO se zde nachází rovina (511), u LCNMO se zde nachází rovina (333).



Obrázek 6.24 Difraktogram práškového LCNMO

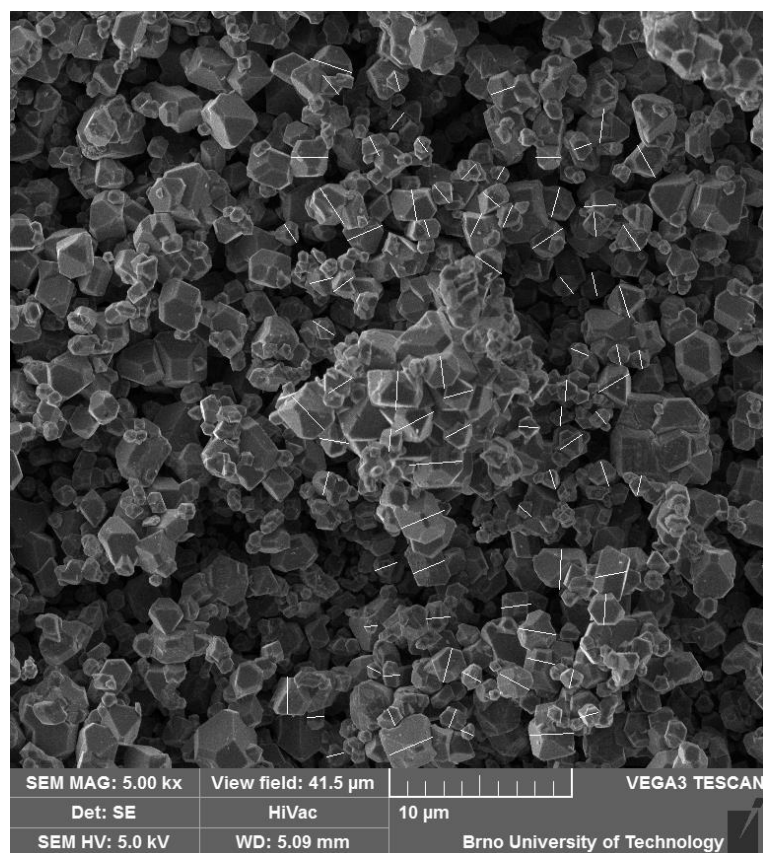
Výsledné spektrum bylo porovnáno s databázovými hodnotami. Důležitým zjištěním byla větší podobnost se strukturou LNMO než LCNMO. Tato skutečnost byla využita v náš prospěch, jelikož CIF soubor s krystalografickými informacemi LCNMO nebyl k dispozici. Další analýza byla prováděna právě s tímto materiálem. V literatuře se můžeme setkat s několika typy prostorové grupy používaných u LCNMO, zejména „Fd-3m“ a „Fm-3m“. V našem případě byla zvolena prostorová grupa Fd-3m.

Rietveldovou analýzou byly zjištěny hodnoty obsažené v Tabulka 6.4

Tabulka 6.4 Výsledky Rietveldovy analýzy LCNMO

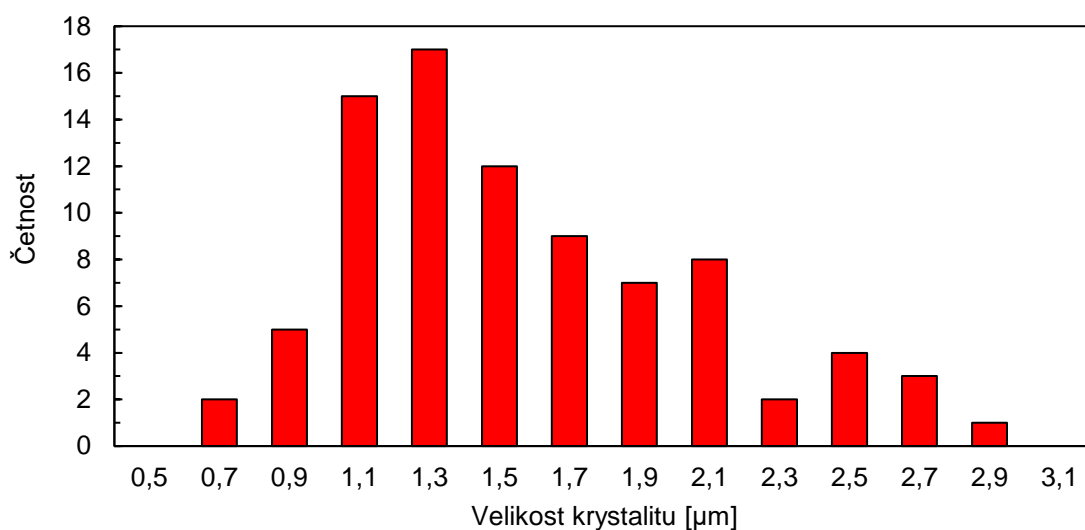
Parametr	Rietveld
Mřížková konstanta [\AA]	8,1722
Objem elementární buňky [\AA^3]	545,789

Oproti LMO je mřížková konstanta menší o 0,0558 \AA a objem mřížky menší o 11,24 \AA^3 . Velikost krystalitu byla vypočítána pro difrakční maximum při úhlu 44,27° a rovná se 1737,93 \AA . Ověření výpočtu bylo provedeno na snímku ze skenovacího elektronového mikroskopu (viz Obrázek 6.25).



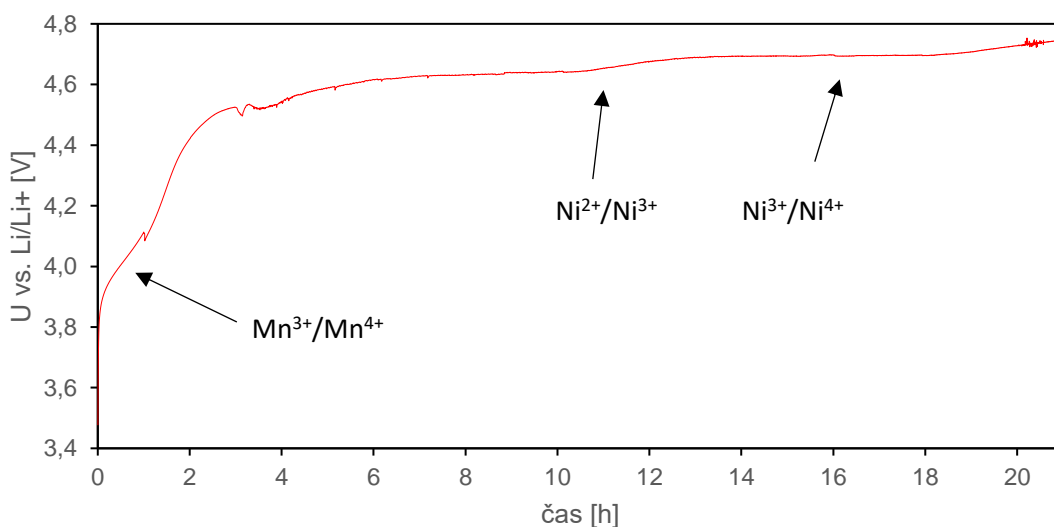
Obrázek 6.25 SEM snímek LCNMO

Pomocí specializovaného SW FIJI Image J byly změřeny délky 85 náhodných krystalitů. Průměrná velikost krystalitu vyšla 1,46 μm . Zobrazení četnosti jednotlivých rozměrů je znázorněno na Obrázek 6.26.



Obrázek 6.26 Četnosti jednotlivých rozměrů krystalitů LCNMO

Největší zastoupení mají krystality v intervalu 1,1-1,3 μm . Vzhledem k zastoupení i krystalitů větších, lze stejně jako u LNMO výpočet dle Scherrerovy rovnice pokládat za poměrně přesný.

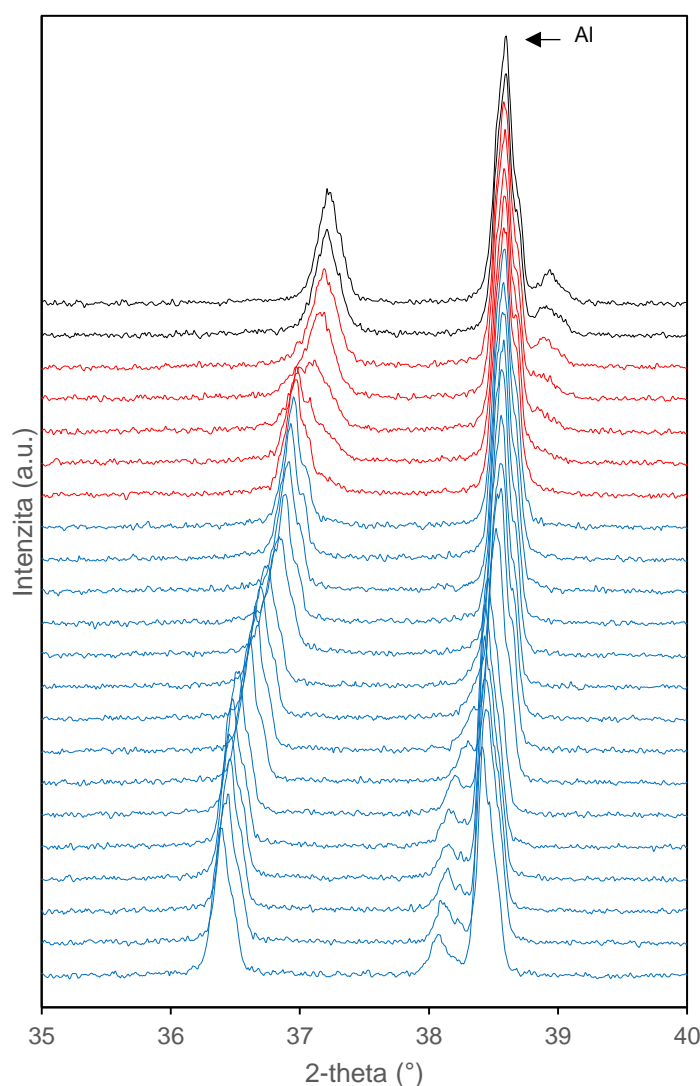


Obrázek 6.27 Nabíjecí křivka pro materiál LCNMO

Měření probíhalo stejně jako v obou předchozích případech. Molární hmotnost LCNMO činí 182,02 g/mol, teoretická kapacita je tedy 146,2 mAh/g. Na základě předchozích zkušeností byla kapacita odhadnuta na 110 mAh/g. Po vynásobení hmotností aktivní hmoty, 9,73 mg, vyšel hodinový nabíjecí proud 1,07 mA a dvacetihodinový nabíjecí proud 53,5 μA . V první hodině nabíjecí křivky lze zaznamenat krátký výkyv, který byl způsoben vlastní chybou nastavení limitující kapacity. Na chybu se přišlo okamžitě a na difraktogramu se tento výkyv neprojeví. Neprojeví se zde ani druhý výkyv

ve třetí hodině nabíjení, který byl nejspíš způsoben vytvářejícími se plyny při oxidaci. Specifická kapacita v tomto případě činí 115 mAh/g.

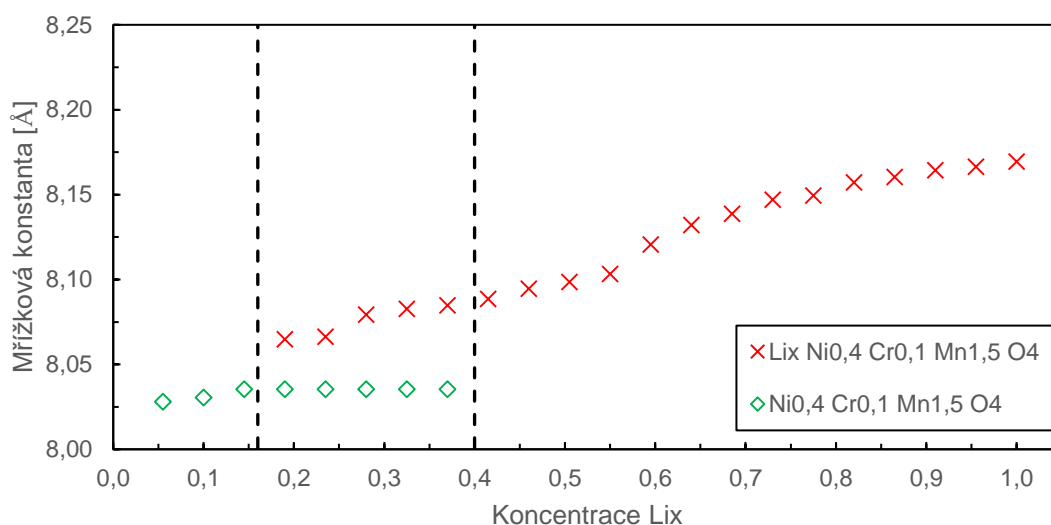
Souběžně s nabíjecím cyklem bylo stejně jako v předchozích případech spuštěno i měření na difraktometru. Nastavení měření se nemění. Kalibrace umístění vzorku byla provedena změřením určité části spektra a následným porovnáním s již naměřeným spektrem prášku. Na Obrázek 6.28 je znázorněn difraktogram výsledného měření. Celkem bylo naměřeno 22 spekter v plném rozsahu, pro účely demonstrace poslouží okno v rozsahu úhlů $35^\circ - 40^\circ$, na kterém jdou nejlépe vidět změny, které zde probíhají. Modrou barvou je zvýrazněna první fáze, červenou dvoufázová oblast a černou fáze druhá.



Obrázek 6.28 Difraktogram pro LCNMO pro první nabíjecí cyklus

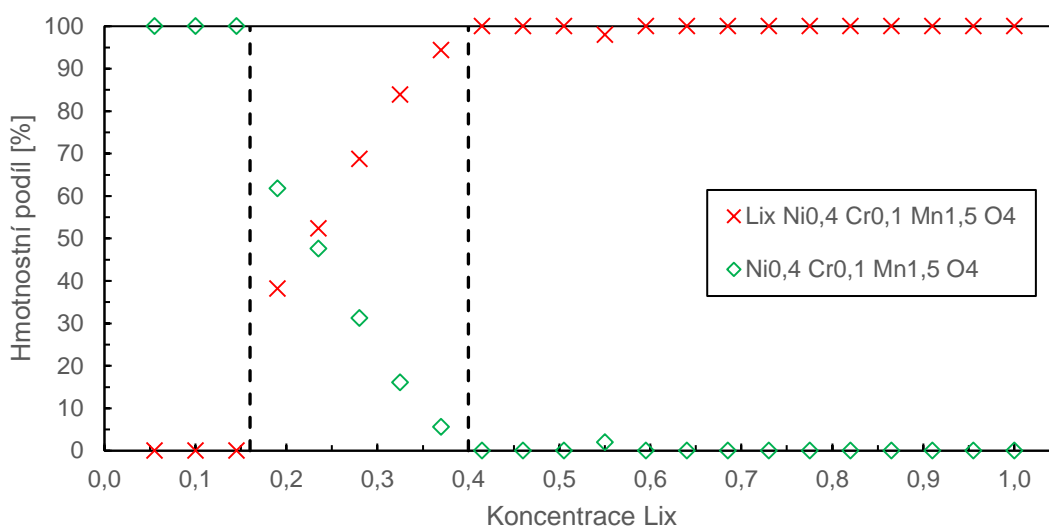
Na difraktogramu lze vidět reflexní roviny při úhlech $36,4^\circ$ (311) a $38,1^\circ$ (222). Difrakční maximum hliníku s rovinou (111) je po celou dobu procesu neměnné a je

vyznačeno šipkou. To je důkazem, že v procesu deinterkalace nedocházelo k posunu vzorku uvnitř cely, což je nezbytným předpokladem získání dobře analyzovatelných dat. Můžeme vidět, že po dobu 15 skenů se difrakční maxima rovin (311) a (222) posouvají směrem k vyšším úhlům přesně dle předpokladu. Od 16. skenu se začíná projevovat druhá fáze, která roste až do 21. skenu, kde zcela zanikne fáze první. Další posun difrakčních maxim druhé fáze není patrný. Na naměřených spektrech bylo dosaženo odchylky R_{wp} v rozsahu 11,04 % až 14,23 %. Tato velikost odchylky je dána dvěma faktory, a to omezením rozsahu analýzy a výraznou přednostní orientací hliníku. Výsledky Rietveldovy analýzy jsou znázorněny na Obrázek 6.29 a Obrázek 6.30



Obrázek 6.29 Výsledek Rietveldovy analýzy LCNMO – Mřížková konstanta

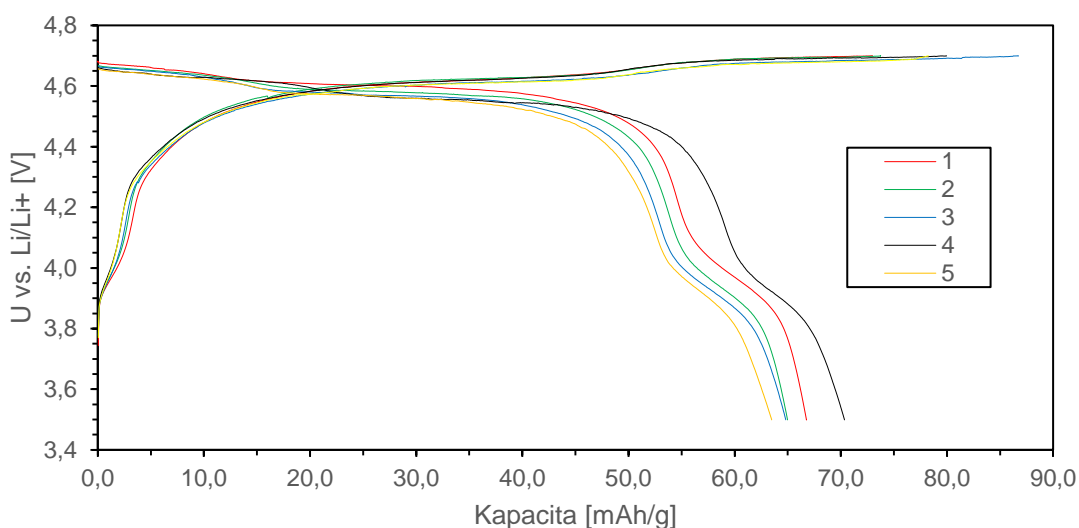
Výsledky Rietveldovy analýzy korespondují s předpokládanými změnami mřížkového parametru, vzhledem k podobnosti se strukturou LNMO.. Při prvním skenu byla tato hodnota, stejně jako u LNMO, rovna 8,17 Å. Při 15. skenu, tedy kde se objevují obě fáze, byla hodnota mřížkové konstanty 8,085 Å. V rozsahu od 15. do 19. skenu se mřížková konstanta ještě nepatrně snižovala až na hodnotu 8,065 Å. Dle předpokladů zaznamenala mřížková konstanta druhé fáze pouze nepatrnou změnu v rozsahu 8,028 Å až 8,035 Å. Další nabíjení nebylo možné z důvodu dosažení limitujícího napětí 4,82 V. Objemové změny při nabití dosáhli 5,10 %. Došlo k mírnému zlepšení o 0,72 % oproti LMO.



Obrázek 6.30 Výsledek Rietveldovy analýzy LCNMO – Hmotnostní podíl fází

Obrázek 6.30 vyjadřuje procentuální rozložení hmotnosti jednotlivých fází v průběhu nabíjení. Vzhledem k podobnosti struktur by se dala očekávat jistá podobnost s LNMO, avšak díky chromu došlo ke zkrácení oblasti výskytu dvou fází.

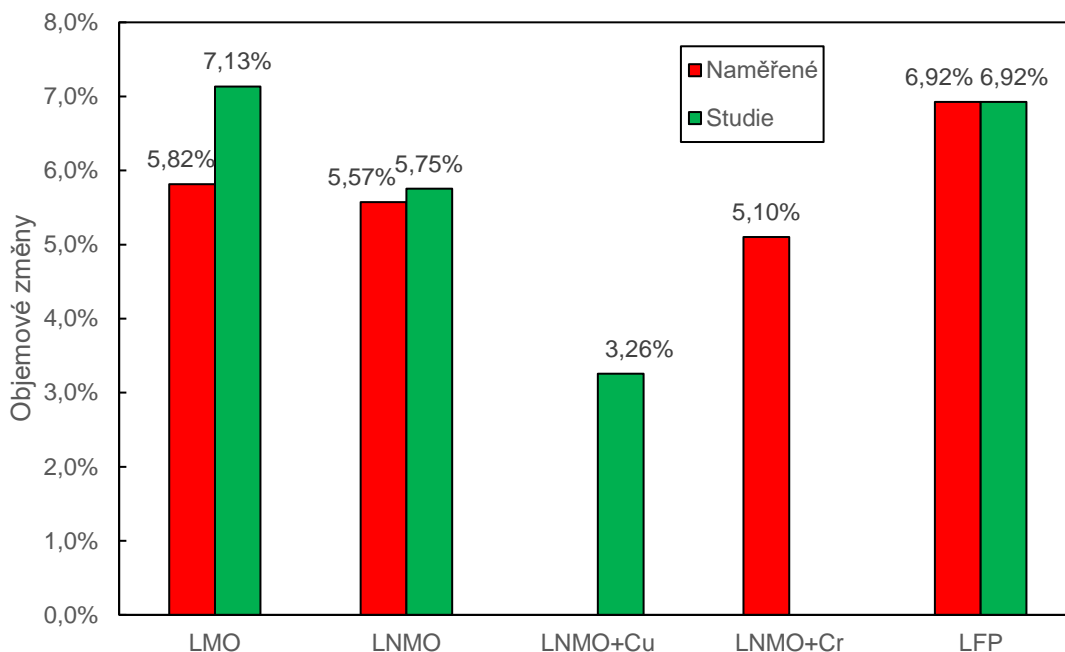
Poté probíhalo probíhalo galvanostatické cyklování, mimo argonovou atmosféru, proudem $C/6 - 185,8 \mu\text{A}$. Cyklováním jsme změřili 5 cyklů, poté došlo k znehodnocení elektrolytu. Závislost kapacity na napětí lze vidět na Obrázek 6.31.



Obrázek 6.31 Závislost kapacity na napětí pro LCNMO

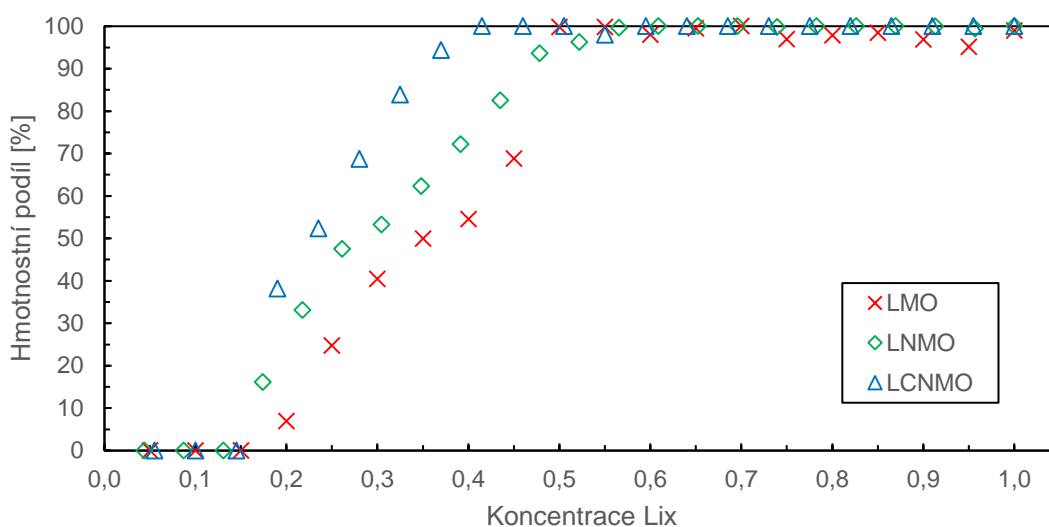
6.7 Srovnání naměřených dat

V této kapitole budou srovnány naměřené hodnoty.



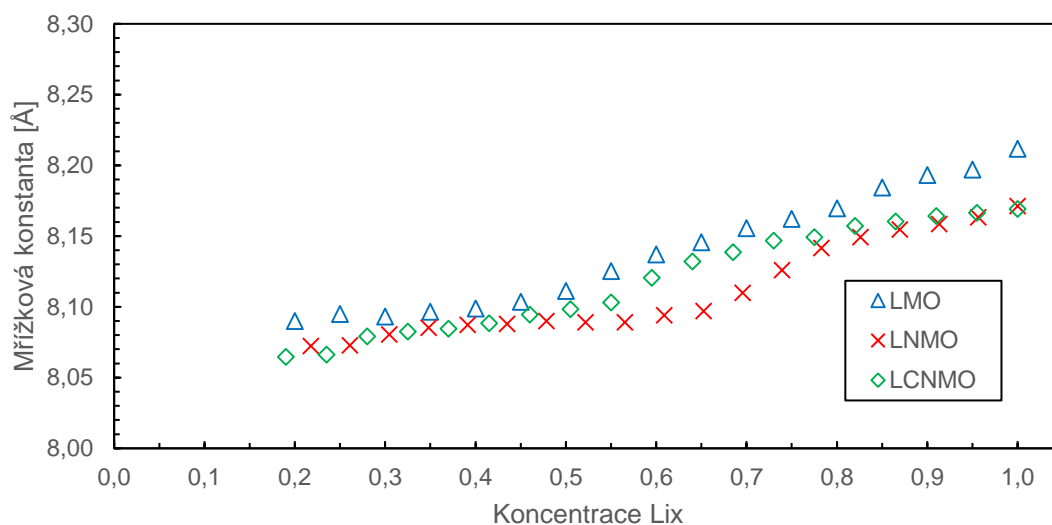
Obrázek 6.32 Srovnání objemových změn měřených materiálů

Na Obrázek 6.32 je znázorněno srovnání objemových změn v naměřených materiálech. Naměřené hodnoty jsou červeně, hodnoty ze studií jsou zeleně. Lze usoudit, že u materiálu LNMO došlo k téměř totožným objemovým změnám. Materiál LMO je zřejmě ovlivněn cyklováním, kdy došlo k rozpouštění manganu v elektrolytu a s tím souvisejícím poklesem mřížkové konstanty v nabitém/vybitém stavu. U LCNMO, v našem případě s chromem v druhém případě s mědí, lze vidět, že u materiálu s mědí došlo k menším objemovým změnám, způsobených zastoupením mědi. U materiálu LFP došlo k předpokládaným změnám.



Obrázek 6.33 Srovnání hmotnostních podílů naměřených materiálů

Z Obrázek 6.33 je patrné, že první fáze ve všech třech případech zaniká ve stejný okamžik. Projevení druhé fáze a s ní spojený úbytek fáze první je s přibývajícím dopantem zpožděn.



Obrázek 6.34 Srovnání mřížkových konstant naměřených materiálů

Mřížková konstanta se vlivem dopantů zmenšila, a průběh změn při nabíjení je víceméně totožný u všech vzorků (viz Obrázek 6.34).

7 Závěr

Diplomová práce se zabývala studiem strukturních změn materiálů pro vysokonapěťové lithno-iontové akumulátory. Cílem diplomové práce bylo prostudování možného využití dostupného vybavení na ústavu elektrotechnologie – tj. práškového difraktometru Rigaku Miniflex 600 HR v kombinaci s elektrochemickou celou EL-CELL Opto Std. pro studium vysokonapěťových katodových materiálů pracujících na principu interkalace lithia. V práci bylo provedeno ověření možnosti využití přístrojového vybavení a metody rentgenové krystalografie jako celku. Bylo provedeno množství experimentů na vybraných materiálech – LiFePO_4 , LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ a $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$. Přičemž první dva byly zvoleny pro možnost ověření a optimalizaci měřicího systému a na dalších již byla provedena studie vlivu stabilizačních dopantů na strukturální změny uvnitř materiálu.

V první, teoretické části práce byly popsány principy funkce jednotlivých lithno-iontových akumulátorů. Byly vybrány tři základní materiály, které jsou nejzajímavější. LiFePO_4 bylo vybráno z důvodu velkého využití v současnosti, LiCoO_2 z důvodu vůbec prvního komerčního materiálu a nakonec LiMn_2O_4 , který v současnosti budí velkou pozornost zejména z důvodu vysoké gravimetrické energie.

Druhá část práce byla zaměřena na reprodukovatelnost již naměřených dat u materiálu LiFePO_4 . Tento materiál je pro účely zjištění správnosti naměřených dat nejvhodnější, z důvodu hojného zastoupení vědeckých článků na toto téma a jeho, již komerčního uplatnění.

V první fázi provedených experimentů bylo zapotřebí připravit elektrody. Po sestavení byla cela umístěna do difraktometru a proměřena. Z tohoto prvního měření vzešly hodnoty, které neodpovídaly databázovým hodnotám a muselo dojít k nápravným opatřením. Problémy způsobovala zejména kaptonová páska a horizontální clona.

Prvním měřením provedeném na materiálu LFP byly Rietveldovou analýzou zjištěny hodnoty rovnající se studii [13]. I přesto, že se podařilo získat přesné výsledky způsob, jakým probíhalo měření, se ukázal jako problematický při delším časovém horizontu měření, a proto došlo k optimalizaci procesu tak, aby se dosáhlo reprodukovatelných výsledků v poměrně kratším čase. Důvodů, pro změnu metody bylo více. Jedním z největších problémů bylo znehodnocení elektrolytu vlhkostí kvůli netěsnosti sestavené cely. Pro další měření s takto reaktivními materiály by bylo potřeba docílit zlepšení těsnosti sestavené cely.

Čtvrtá část práce se již zabývá měřením zvolených materiálů a jejich charakterizací. V korelaci s literaturou docházelo u všech materiálů k posunu difrakčních maxim směrem k vyšším úhlům. Posuny způsobovala zmenšující se mřížková konstanta, která

vyjadřovala deinterkalaci lithia ze struktury materiálu. U všech naměřených vzorků docházelo v určitém stupni nabití ke dvoufázovému přechodu.

Ze zkušenosti víme, že dopování je efektivní způsob, jak modifikovat elektrochemické vlastnosti baterií. V případě LNMO platí, že čím více Ni^{2+} je přítomno ve struktuře, tím větší je jeho kapacita. Dopováním prvky z 5. či 6. skupiny (například Nb^{5+} , Mo^{6+}) a vytvořením sloučenin s vyšším obsahem niklu (jako $\text{LiMn}_{1,425}\text{Ni}_{0,525}\text{Nb}_{0,05}\text{O}_4$), můžeme docílit dalšího zvýšení kapacity. Trendem ve výzkumu lithno-iontových baterií je použití prvků běžně se vyskytujících na zemském povrchu. Dalším účinným způsobem, jak zlepšit vlastnosti baterií, je potahování částic uhlíkem či vzácnými kovy. Tím lze docílit zpomalení reakcí mezi elektrodou a elektrolytem, a zabránit tak rozpouštění manganu či niklu během cyklování [50].

Citovaná literatura

- [1] LINDEN, David. a Thomas REDDY. *Handbook of batteries*. 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 2002. ISBN 0071359788.
- [2] DENG, Da. Li-ion batteries: basics, progress, and challenges. In: *Energy Science* [online]. 2015, **3**(5), s. 385-418 [cit. 2017-11-06]. DOI: 10.1002/ese3.95. ISSN 20500505. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/ese3.95>
- [3] ZHANG, Yong, Qing-yuan HUO, Pei-pei DU, Li-zhen WANG, Ai-qin ZHANG, Yan-hua SONG, Yan LV a Guang-yin LI. Advances in new cathode material LiFePO₄ for lithium-ion batteries. *Synthetic Metals* [online]. 2012, **162**(13-14), 1315-1326 [cit. 2017-11-28]. DOI: 10.1016/j.synthmet.2012.04.025. ISSN 03796779. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0379677912001518>
- [4] Types of Lithium-ion Batteries. *Battery University* [online]. 2017 [cit. 2017-11-06]. Dostupné z: http://batteryuniversity.com/learn/article/types_of_lithium_ion
- [5] LV, Wei, Zhengjie LI, Yaqian DENG, Quan-Hong YANG a Feiyu KANG. Graphene-based materials for electrochemical energy storage devices: Opportunities and challenges. *Energy Storage Materials* [online]. 2016, **2**, 107-138 [cit. 2017-11-28]. DOI: 10.1016/j.ensm.2015.10.002. ISSN 24058297. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S240582971530057X>
- [6] XU, Kang. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. *Chemical Reviews* [online]. 2004, **104**(10), 4303–4418 [cit. 2017-11-19]. DOI: 10.1021/cr030203g. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr030203g>
- [7] ZHANG, Zhengcheng, Libo HU, Huiming WU, Wei WENG, Meiten KOH, Paul C. REDFERN, Larry A. CURTISS a Khalil AMINE. Fluorinated electrolytes for 5 V lithium-ion battery chemistry. *Energy & Environmental Science* [online]. 2013, **6**(6), 1806- [cit. 2018-05-12]. DOI: 10.1039/c3ee24414h. ISSN 1754-5692. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3ee24414h>
- [8] LI, Qi, Juner CHEN, Lei FAN, Xueqian KONG a Yingying LU. Progress in electrolytes for rechargeable Li-based batteries and beyond. *Green Energy & Environment* [online]. 2016, **1**(1), 18-42 [cit. 2018-05-12]. DOI: 10.1016/j.gee.2016.04.006. ISSN 24680257. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2468025716300218>

- [9] ROHAN, James, Maksudul HASAN, Sanjay PATIL, Declan CASEY a Toms CLANCY. Energy Storage: Battery Materials and Architectures at the Nanoscale. *ICT - Energy - Concepts Towards Zero - Power Information and Communication Technology* [online]. Vienna: InTech, 2014, s. 107-138 [cit. 2017-11-28]. DOI: 10.5772/57139. ISBN 978-953-51-1218-1. Dostupné z: <http://www.intechopen.com/books/ict-energy-concepts-towards-zero-power-information-and-communication-technology/energy-storage-battery-materials-and-architectures-at-the-nanoscale>
- [10] ARORA, Pankaj a Zhengming ZHANG. Battery Separators. *Chemical Reviews* [online]. 2004, **104**(10), 4419-4462 [cit. 2017-12-13]. DOI: 10.1021/cr020738u. ISSN 0009-2665. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr020738u>
- [11] ORENDORFF, C. The Role of Separators in Lithium-Ion Cell Safety. *Interface magazine* [online]. 2012, **21**(2), 61-65 [cit. 2017-12-13]. DOI: 10.1149/2.F07122if. ISSN 1064-8208. Dostupné z: <http://interface.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/2.F07122if>
- [12] NITTA, Naoki, Feixiang WU, Jung LEE a Gleb YUSHIN. Li-ion battery materials: present and future. *Materials Today* [online]. 2015, **18**(5), 252-264 [cit. 2017-11-18]. DOI: 10.1016/j.mattod.2014.10.040. ISSN 1369-7021. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369702114004118>
- [13] PADHI, A. Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 1997, **144**(4), 1188- [cit. 2017-12-12]. DOI: 10.1149/1.1837571. ISSN 00134651. Dostupné z: <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.1837571>
- [14] RAMANA, C.V., A. MAUGER, F. GENDRON, C.M. JULIEN a K. ZAGHIB. Study of the Li-insertion/extraction process in LiFePO₄/FePO₄. *Journal of Power Sources* [online]. 2009, **187**(2), 555-564 [cit. 2017-12-12]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.11.042. ISSN 03787753. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775308021794>
- [15] AIT-SALAH, A., J. DODD, A. MAUGER, R. YAZAMI, F. GENDRON a C. JULIEN. Structural and Magnetic Properties of LiFePO₄ and Lithium Extraction Effects. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* [online]. 2006, **632**(8-9), 1598-1605 [cit. 2017-12-12]. DOI: 10.1002/zaac.200600090. ISSN 0044-2313. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/zaac.200600090>
- [16] LIAO, Xiao-Zhen, Zi-Feng MA, Yu-Shi HE, Xiao-Ming ZHANG, Liang WANG a Yi JIANG. Electrochemical Behavior of LiFePO₄/C Cathode Material for Rechargeable Lithium Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 2005, **152**(10), 1969- [cit. 2017-12-12]. DOI: 10.1149/1.2008988. ISSN 00134651.

Dostupné z: <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.2008988>

- [17] AMATUCCI, G. Cobalt dissolution in LiCoO₂-based non-aqueous rechargeable batteries. *Solid State Ionics* [online]. 1996, **83**(1-2), 167-173 [cit. 2017-12-12]. DOI: 10.1016/0167-2738(95)00231-6. ISSN 01672738. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0167273895002316>
- [18] GABRISCH, Heike, Yasunori OZAWA a Rachid YAZAMI. Crystal structure studies of thermally aged LiCoO₂ and LiMn₂O₄ cathodes. *Electrochimica Acta* [online]. 2006, **52**(4), 1499-1506 [cit. 2017-12-12]. DOI: 10.1016/j.electacta.2006.02.050. ISSN 00134686. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468606004130>
- [19] LI, Jia, Jian ZHANG, Xigui ZHANG, Chuanzheng YANG, Naixin XU a Baojia XIA. Study of the storage performance of a Li-ion cell at elevated temperature. *Electrochimica Acta* [online]. 2010, **55**(3), 927-934 [cit. 2017-12-12]. DOI: 10.1016/j.electacta.2009.09.077. ISSN 00134686. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468609012481>
- [20] OZAWA, Yasunori, Rachid YAZAMI a Brent FULTZ. Self-discharge study of LiCoO₂ cathode materials. *Journal of Power Sources* [online]. 2003, **119-121**, 918-923 [cit. 2017-12-12]. DOI: 10.1016/S0378-7753(03)00227-1. ISSN 03787753. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775303002271>
- [21] REIMERS, Jan. Electrochemical and In Situ X-Ray Diffraction Studies of Lithium Intercalation in Li_xCoO₂. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 1992, **139**(8), 2091- [cit. 2017-12-12]. DOI: 10.1149/1.2221184. ISSN 00134651. Dostupné z: <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.2221184>
- [22] WOHLFAHRT-MEHRENS, M, C VOGLER a J GARCHE. Aging mechanisms of lithium cathode materials. *Journal of Power Sources* [online]. 2004, **127**(1-2), 58-64 [cit. 2017-12-13]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2003.09.034. ISSN 03787753. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775303009376>
- [23] CHO, Jaephil. Enhancement of Thermal Stability of LiCoO₂ by LiMn₂O₄ Coating. *Electrochemical and Solid-State Letters* [online]. 1999, **2**(6), 253- [cit. 2017-12-13]. DOI: 10.1149/1.1390802. ISSN 10990062. Dostupné z: <http://esl.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.1390802>
- [24] XU, Bo a Shirley MENG. Factors affecting Li mobility in spinel LiMn₂O₄—A first-principles study by GGA and GGA+U methods. *Journal of Power Sources* [online]. 2010, **195**(15), 4971-4976 [cit. 2017-11-28]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.02.060. ISSN 03787753. Dostupné z:

<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775310003198>

- [25] LI, Xifei, Youlong XU a Chunlei WANG. Suppression of Jahn–Teller distortion of spinel LiMn_2O_4 cathode. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2009, **479**(1-2), 310-313 [cit. 2017-12-13]. DOI: 10.1016/j.jallcom.2008.12.081. ISSN 09258388. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838808022391>
- [26] WAKIHARA, Masataka. Lithium manganese oxides with spinel structure and their cathode properties for lithium ion battery. *Electrochemistry* [online]. 2005, **73**(5), 328-335 [cit. 2017-12-13]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/282369178_Lithium_manganese_oxides_with_spinel_structure_and_their_cathode_properties_for_lithium_ion_battery
- [27] MOLEND, J., D. PAŁUBIAK a J. MARZEC. Transport and electrochemical properties of the $\text{Li}_y\text{Cr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$) cathode material. *Journal of Power Sources* [online]. 2005, **144**(1), 176-182 [cit. 2017-12-13]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2004.11.065. ISSN 03787753. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775305000078>
- [28] KIM, Young-Hoo, Su-Il PYUN a Joo-Young GO. An investigation of intercalation-induced stresses generated during lithium transport through sol–gel derived $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ film electrode using a laser beam deflection method. *Electrochimica Acta* [online]. 2005, **51**(3), 441-449 [cit. 2017-12-13]. DOI: 10.1016/j.electacta.2005.05.003. ISSN 00134686. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468605004378>
- [29] OHZUKU, Tsutomu. Electrochemistry of Manganese Dioxide in Lithium Nonaqueous Cell. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 1990, **137**(3), 769- [cit. 2017-12-13]. DOI: 10.1149/1.2086552. ISSN 00134651. Dostupné z: <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.2086552>
- [30] THACKERAY, M.M., P.J. JOHNSON, L.A. DE PICCIOTTO, P.G. BRUCE a J.B. GOODENOUGH. Electrochemical extraction of lithium from LiMn_2O_4 . *Materials Research Bulletin* [online]. 1984, **19**(2), 179-187 [cit. 2017-12-13]. DOI: 10.1016/0025-5408(84)90088-6. ISSN 00255408. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0025540884900886>
- [31] KANAMURA, Kiyoshi, Hidetoshi NAITO, Takeshi YAO a Zen-ichiro TAKEHARA. Structural change of the LiMn_2O_4 spinel structure induced by extraction of lithium. *Journal of Materials Chemistry* [online]. 1996, **6**(1), 33- [cit. 2017-12-13]. DOI: 10.1039/jm9960600033. ISSN 0959-9428. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=jm9960600033>

- [32] KONDRACKI, Łukasz, Andrzej KULKA, Anna MILEWSKA a Janina MOLEND. In-situ structural studies of manganese spinel-based cathode materials. *Electrochimica Acta* [online]. 2017, **227**, 294-302 [cit. 2018-03-04]. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.01.015. ISSN 00134686. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468617300154>
- [33] KAZDA, T., J. VONDRÁK, A. VISINTIN, M. SEDLAŘÍKOVÁ, J. TICHÝ a P. ČUDEK. Electrochemical performance of Mo doped high voltage spinel cathode material for lithium-ion battery. *Journal of Energy Storage* [online]. 2018, **15**, 329-335 [cit. 2018-01-20]. DOI: 10.1016/j.est.2017.10.011. ISSN 2352152x. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2352152X1730378X>
- [34] LIU, G.Q., L. WEN, G.Y. LIU a Y.W. TIAN. Rate capability of spinel $\text{LiCr}_0.1\text{Ni}_0.4\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2010, **501**(2), 233-235 [cit. 2018-05-11]. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.04.076. ISSN 09258388. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838810008923>
- [35] MIYASHIRO, Hajime, Shiro SEKI, Yo KOBAYASHI, Yasutaka OHNO, Yuichi MITA a Akira USAMI. All-solid-state lithium polymer secondary battery with $\text{LiNi}_0.5\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ by mixing of Li_3PO_4 . *Electrochemistry Communications* [online]. 2005, **7**(11), 1083-1086 [cit. 2018-01-20]. DOI: 10.1016/j.elecom.2005.08.006. ISSN 13882481. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1388248105002134>
- [36] LEVI, E, M.D LEVI, G SALITRA, D AURBACH, R OESTEN, U HEIDER a L HEIDER. In situ XRD study of Li deintercalation from two different types of LiMn_2O_4 spinel. *Solid State Ionics* [online]. 1999, **126**(1-2), 109-119 [cit. 2017-12-12]. DOI: 10.1016/S0167-2738(99)00219-2. ISSN 01672738. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167273899002192>
- [37] Crystallography III. *X-ray Diffraction* [online]. University of Arizona, 2017 [cit. 2017-10-22]. Dostupné z: <http://www.geo.arizona.edu/xtal/geos306/geos306-11.htm>
- [38] Rentgenové záření. *Eduportál Techmania* [online]. Techmania Science Center, o.p.s., 2017 [cit. 2017-10-17]. Dostupné z: <http://edu.techmania.cz/cs/encyklopedie/fyzika/kvanta/rentgenove-zareni>
- [39] Rentgenové záření. *Radiobiologie* [online]. Praha: ČVUT, 2017 [cit. 2017-10-17]. Dostupné z: <http://fbmi.sirdik.org/1-kapitola/14/145.html>
- [40] "MiniFlex" Application training materials. Germany, 2009.
- [41] JIRÁK, Josef, Svatopluk HAVLÍČEK a Zdenka ROZSÍVALOVÁ. *Diagnostika a*

zkušebnictví. Brno: VUT, b.r.

- [42] Bragg's Law. In: *Wikimedia Commons* [online]. 2014 [cit. 2017-10-22]. Dostupné z: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/5/58/Bragg%27s_Law.PNG
- [43] *Rigaku MiniFlex* [online]. Tokyo: Rigaku Corporation, 2017 [cit. 2017-12-04]. Dostupné z: <http://www.myminiflex.com/>
- [44] VÁVRA, Václav. *RTG prášková difraktometrie* [online]. Brno: MUNI, 2017 [cit. 2017-10-22]. Dostupné z: http://www.sci.muni.cz/~vavra/vyuka/RTG-difr/part5-vzorky_soubory/frame.htm
- [45] PECHARSKY, Vitalij a Peter ZAVALIJ. *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*. New York: Springer, 2005. ISBN 03-872-4147-7.
- [46] *User manual - ECC-Opto-Std*. Release 2.7. Hamburg: EL-CELL GmbH, 2017.
- [47] TICHÝ, J., T. KAZDA, M. SEDLAŘÍKOVÁ a P. ČUDEK. VYSOKONAPĚŤOVÉ MATERIÁLY PRO LITHNO-IONTOVÉ AKUMULÁTORY. In: *Nekonvenční zdroje elektrické energie*. 37. Vyškov: Česká elektrotechnická společnost, 2016, s. 110-113. ISBN 978-80-02-02653-2.
- [48] KAZDA, T., O. ČECH, J. VONDRAK, A. STRAKOVA FEDORKOVA, A. VISINTIN, P. ČUDEK a V. KAPAREK. Comparative Study of the Properties of High Voltage Spinel Cathode Material Depending on the Method of Synthesis. *ECS Transactions* [online]. 2014, **63**(1), 15-21 [cit. 2018-05-08]. DOI: 10.1149/06301.0015ecst. ISSN 1938-6737. Dostupné z: <http://ecst.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/06301.0015ecst>
- [49] NAYAK, Prasant Kumar, Judith GRINBLAT, Mikhael LEVI, Ortal HAIK, Elena LEVI, Yang-Kook SUN, N. MUNICHANDRAIAH a Doron AURBACH. Improved capacity and stability of integrated Li and Mn rich layered-spinel Li_{1.17}Ni_{0.25}Mn_{1.08}O₃ cathodes for Li-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A* [online]. 2015, **3**(28), 14598-14608 [cit. 2018-05-09]. DOI: 10.1039/C5TA02233A. ISSN 2050-7488. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5TA02233A>
- [50] YI, Ting-Feng, Jie MEI a Yan-Rong ZHU. Key strategies for enhancing the cycling stability and rate capacity of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ as high-voltage cathode materials for high power lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* [online]. 2016, **316**, 85-105 [cit. 2018-05-11]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.03.070. ISSN 03787753. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775316302701>